

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 245

29. November 1940

Heft 3, S. 229–340

Basische Phosphate zweiwertiger Metalle

V. Phosphate und Hydroxylapatit des Cadmiums¹⁾

VON R. KLEMENT und F. ZUREDA

Die in der Natur vorkommenden Phosphate zweiwertiger Metalle und damit verwandte Mineralien lassen sich in 2 Gruppen einteilen, nämlich 1. die Apatite mit der allgemeinen Formel $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Pb}$; $\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{V}$; $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$) und 2. die „Wagnerite“ mit der allgemeinen Formel $\text{Me}_4(\text{XO}_4)_2\text{Y}_2$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Mn}$; $\text{X} = \text{P}, \text{As}$; $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$). Dieses Auftreten in 2 Gruppen läßt sich zwanglos auf einen Unterschied in den Ionenradien zurückführen: Zwertige Metalle mit großem Ionenradius ($> 1,0 \text{ \AA}$) bilden Apatite, solche mit kleineren Ionenradien ($< 1,0 \text{ \AA}$) liefern „Wagnerite“, wie aus der Zusammenstellung der Ionenradien ersichtlich ist.

Ionenradien in Å			
Apatite		„Wagnerite“	
Cd ⁺⁺	1,03	Mn ⁺⁺	0,91
Ca ⁺⁺	1,06	Cu ⁺⁺	< 0,9
Sr ⁺⁺	1,27	Zn ⁺⁺	0,83
Pb ⁺⁺	1,32	Mg ⁺⁺	0,78
Ba ⁺⁺	1,43		

Da der Radius des Cadmiumions fast genau so groß ist wie der des Calciumions, so erhebt sich die Frage, in welche Gruppe der Phosphate sich das Cadmium einordnen wird. Da natürliche Phosphate des Cadmiums bisher nicht beschrieben sind, mußten zur Beantwortung dieser Frage synthetische Versuche unternommen werden.

Auf Grund der im Rahmen der laufenden Untersuchungsreihe gesammelten Erfahrungen wurde das Hauptaugenmerk auf die Bildung eines Hydroxylapatits des Cadmiums gerichtet. Über dessen Darstellung sowie über einige andere Phosphate des Cadmiums wird im folgenden berichtet.

1. Hydrolyse von saurem Cadmiumphosphat

Bei den eigentlichen Apatitbildnern (außer Barium) entstehen die Hydroxylapatite leicht bei der Hydrolyse der sekundären Metallphosphate mit Wasser, Lauge oder Pufferlösungen²⁾. Bei Cadmium

¹⁾ IV. Mitteilung: R. KLEMENT, Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939), 215.

²⁾ G. TRÖMEL u. H. MÖLLER, Z. anorg. allg. Chem. **206** (1932), 227. — R. KLEMENT, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938), 161; **240** (1938), 31; **242** (1939), 215.

kann als Ausgangsmaterial sekundäres Phosphat nicht benutzt werden, da diese Verbindung nicht existenzfähig ist. Um sekundäres Cadmiumphosphat darzustellen, wurden folgende Versuche unternommen: Primäres Cadmiumphosphat¹⁾ mit der äquivalenten Menge Cadmiumoxyd schwach erwärmen; Einwirkung von Phosphorsäure auf das „Doppelsalz“ $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{CdHPO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ¹⁾ in wäßrigem oder methylalkoholischem Medium unter verschiedenen Bedingungen. Alle Versuche führten nicht zum Ziel²⁾. Sekundäres Cadmiumphosphat scheint also nicht existenzfähig zu sein, hingegen besteht ein großes Bestreben zur Bildung des „Doppelsalzes“. Die Hydrolyseversuche wurden deshalb mit dieser Verbindung durchgeführt.

a) Während $n/10$ -NaOH selbst bei wochenlanger Einwirkung keine Veränderung des „Doppelsalzes“ bewirkt, tritt bei Anwendung von $n/5$ -NaOH verhältnismäßig schnell Hydrolyse ein³⁾. Diese führt jedoch nicht zu definierten Produkten, wie Apatit oder Wagnerit, sondern es treten in den Pulverdiagrammen der Hydrolyseprodukte sehr bald die Linien des Cadmiumhydroxyds auf. Nach etwa 30 Tagen ist fast reines Hydroxyd entstanden. Das Verhalten des Cadmiums entspricht dem des Magnesiums und des Zinks^{3,4)}, bei dem durch Hydrolyse mit Natronlauge ebenfalls schließlich die Hydroxyde entstehen.

b) Wasser sowie Phosphatpufferlösungen von den Stufen $p_H = 8,3$ und 11 bleiben ohne Einwirkung auf das „Doppelsalz“. Mit Phosphatpufferlösung $p_H = 12$ tritt zwar Hydrolyse ein, und es entstehen phosphatärmere Stoffe, die aber nach der röntgenographischen Untersuchung keine einheitlichen Stoffe darstellen.

Es gelingt also im Gegensatz zu den Apatitbildnern nicht, einen Cadmium-Hydroxylapatit durch Hydrolyse zu gewinnen.

II. Tertiäres Cadmiumphosphat

Diese Verbindung ist im Schrifttum, soweit bekannt, noch nicht beschrieben worden. Um die Neigung des Cadmiums zur Apatit- oder „Wagnerit“-gruppe zu untersuchen, ist die Kenntnis des tertiären Phosphats von Bedeutung. Bei den Apatitbildnern nämlich gelingt die Darstellung reiner tertiärer Phosphate durch Fällung in wäßriger Lösung nicht, sondern es entstehen vielmehr immer die Hydroxyl-

¹⁾ A. DE SCHULTEN, Bl. Soc. chim. [3] 1 (1889), 472.

²⁾ Einzelheiten vgl. Dissert. F. ZUREDA, Frankfurt a. M. 1939.

³⁾ Ausführung der Hydrolyse vgl. z. B. R. KLEMENT, Z. anorg. allg. Chem. 228 (1936), 232.

⁴⁾ R. KLEMENT, Unveröffentlichte Versuche.

apatite¹⁾. Hingegen treten bei den Metallen der „Wagnerit“-Gruppe unter diesen Bedingungen die tertiären Phosphate auf.

Wird in eine Lösung von 10 g Cadmiumchlorid in 200 cm³ Wasser eine Lösung von 11,1 g tertiärem Natriumphosphat in 200 cm³ Wasser sehr langsam unter dauerndem Rühren eingetropft, so entsteht eine weiße Fällung, deren Zusammensetzung der Formel $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ entspricht.

$\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Ber. 54,64% Cd	30,80% PO_4	$\text{Cd} : \text{PO}_4 = 1 : 0,667$
	Gef. 55,24% „	30,91% „	„ = 1 : 0,662

Analysenverfahren: Die Bestimmung des Cadmiums erfolgt als Anthranilat aus ganz schwach essigsaurer Lösung²⁾. Aus dem Filtrat wird die Phosphorsäure als Magnesium-Ammoniumphosphat gefällt.

Wenn die Fällung des tertiären Cadmiumphosphats in der Siedehitze vorgenommen wird, so entstehen Fällungen, die dem Röntgendiagramm nach äußerst schlecht kristallisierten bzw. amorph sind. Auch zeigen sie etwas wechselnde Zusammensetzung je nachdem, ob die Phosphatlösung in die Cadmiumlösung oder umgekehrt gegossen wird³⁾. Aus den Versuchen folgt, daß Cadmium sich anders als die Apatitbildner verhält, indem es bei Fällungen aus wäßriger Lösung wasserhaltige tertiäre Phosphate und keinen Hydroxylapatit bildet.

III. Fluorapatit des Cadmiums und Mischapatite mit Calcium

Die Frage der Existenz von Halogenapatiten oder von „Wagneriten“ ließe sich außer durch röntgenographische Untersuchung auch durch eine Untersuchung der Schmelzgleichgewichte in den Systemen Cadmiumphosphat–Cadmiumhalogenid beantworten. Diese Untersuchung stößt jedoch auf Schwierigkeiten wegen der Flüchtigkeit des Cadmiumchlorids und der Empfindlichkeit des Cadmiumfluorids gegen Luftfeuchtigkeit, weshalb sie vorläufig unterblieben ist; jene wurde versucht, aber abgebrochen, da alle Präparate nur undeutliche Röntgendiagramme lieferten. Es wurde z. B. eine Mischung aus 3 Mol tertiärem Cadmiumphosphat (synthetisiert aus Cadmiumpyrophosphat und Cadmiumcarbonat durch Zusammensintern) und 1 Mol Cadmiumfluorid auf 1000° erhitzt. Dem Mischungsverhältnis nach ist die Bildung des Apatits $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ zu erwarten. Obwohl die Substanz schlecht kristallisiert war, was aus der großen Breite der Linien des

¹⁾ G. TRÖMEL u. H. MÖLLER, Z. anorg. allg. Chem. **206** (1932), 227. — R. KLEMENT, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938), 161; **240** (1938), 31; **242** (1939), 215.

²⁾ H. FUNK u. M. DITT, Z. analyt. Chem. **91** (1933), 332.

³⁾ Näheres vgl. Dissert. F. ZUREDA, Frankfurt a. M. 1939.

Röntgendiagramms zu schließen ist, konnte das Diagramm mit einiger Sicherheit als das des Fluorapatits angesprochen werden.

Es wurde deshalb die Neigung des Cadmiums, Apatite zu bilden, dadurch geprüft, daß im gewöhnlichen Apatit ein isomorpher Ersatz des Calciums durch Cadmium durchgeführt wurde. Die betr. isomorphen Stoffe wurden synthetisch durch Zusammensintern der Komponenten bei 1000° hergestellt. Es wurden 2 Mischungen bereitet, nämlich in den Verhältnissen $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 : 1 \text{CdF}_2$ und $1,5 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 : 1,5 \text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2 : 0,5 \text{CaF}_2 : 0,5 \text{CdF}_2$. Im 1. Fall entsteht aus den Komponenten die Verbindung $\text{Ca}_9\text{Cd}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, in der also gegenüber dem gewöhnlichen Apatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ 1 Atom Calcium durch 1 Atom Cadmium ersetzt ist. Bei der 2. Mischung konnte die Verbindung $\text{Ca}_5\text{Cd}_5(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ synthetisiert werden, in der das Calcium zur Hälfte durch Cadmium ersetzt ist. Eine Mischung im Verhältnis $3 \text{Cd}(\text{PO}_4)_2 : 1 \text{CaF}_2$, also entsprechend $\text{CaCd}_9(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ergab wiederum ein nur undeutliches Röntgendiagramm, das mit einiger Wahrscheinlichkeit als Apatitdiagramm gedeutet werden kann.

Von den beiden ersten Mischungen, die ein einwandfreies Apatitdiagramm ergeben, wurden die Gitterkonstanten nach dem Verfahren von M. STRAUMANIS u. A. JEVINS ermittelt. Die Indizierung der Diagramme ließ sich sehr gut durchführen. Von der Wiedergabe der Zahlentafeln kann hier abgesehen werden, sie sind in der Dissertation von F. ZUREDA ausführlich abgedruckt. Die Gitterkonstanten der Mischverbindungen, die aus Tabelle 1 ersichtlich sind, passen sich der Forderung an, daß entsprechend dem gegenüber dem Radius des Calciumions kleineren Radius des Cadmiumions eine Verkleinerung der Gitterdimensionen mit steigendem Ersatz des Calciums durch Cadmium eintreten muß.

Tabelle 1
Gitterkonstanten von Calcium-Cadmium-Mischapatiten in Å

	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
Fluorapatit ¹⁾	9,36	6,85	0,732
$\text{Ca}_9\text{Cd}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9,36	6,88	0,735
$\text{Ca}_5\text{Cd}_5(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	9,12	6,71	0,735

Es läßt sich also im gewöhnlichen Apatit das Calcium in weitgehendem Maße durch Cadmium ersetzen, und die bisher durchgeführten Versuche deuten auch auf die Möglichkeit der Bildung eines Fluorapatits des Cadmiums hin.

¹⁾ M. MEHMEL, Z. physik. Chem. Abt. B 15 (1932), 223.

IV. Cadmium-Hydroxylapatit

Nachdem sich die Möglichkeit des Vorhandenseins von Cadmium-Fluorapatit herausgestellt hatte, mußte versucht werden, auch den Hydroxylapatit zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden in Analogie mit Phosphaten der Erdalkalien und des Bleis¹⁾ 3 Mol tertiäres Cadmiumphosphat und 1 Mol Cadmiumoxyd bei 1000° in einem mit Wasserdampf beladenen Luftstrom erhitzt. Die durch das Cadmiumoxyd anfänglich braungefärbte Masse wurde im Laufe des Versuches weiß. Statt einer Gewichtszunahme des Reaktionsgemisches, bedingt durch Aufnahme von Wasser gemäß der Gleichung $3\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CdO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, wurde eine Gewichtsabnahme beobachtet, die mit der Flüchtigkeit des Cadmiumoxyds²⁾ zusammenhängt. Das bei den Erdalkalien und Blei benutzte Verfahren, durch Zusammensintern von tertiärem Phosphat mit Oxyd bei hoher Temperatur im mit Wasserdampf beladenen Luftstrom zum Hydroxylapatit zu gelangen, führt beim Cadmium wegen der Flüchtigkeit des Oxyds sowie wegen der Unbeständigkeit des Cadmium-Hydroxylapatits (vgl. S. 235) nicht zum gewünschten Erfolg.

Ein weiterer Versuch, aus dem mutmaßlichen Fluorapatit des Cadmiums (vgl. Abschn. III) durch dessen Behandlung im Wasserdampfstrom bei 1000° das Fluor auszutreiben und durch Hydroxyl zu ersetzen, schlug ebenfalls fehl. Es wurde zwar ein fluorfreies Produkt erhalten, dessen Röntgendiagramm jedoch keineswegs einem Apatit entsprach.

Aber auf andere Weise läßt sich der Cadmium-Hydroxylapatit doch gewinnen. Da die Röntgendiagramme des in der Siedehitze gefällten tertiären Phosphats (vgl. Abschn. II) infolge der Anwesenheit amorpher Ringe auf eine sehr schlechte Kristallisation schließen ließen, sollte versucht werden, durch milde hydrothermale Behandlung des Fällungsproduktes eine bessere Kristallisation zu erzielen. Es wurde das gefällte tertiäre Phosphat mit einigen cm³ Wasser im Einschlußrohr mehrere Tage lang auf 100° erwärmt. Das Röntgendiagramm des entstandenen Produktes, das jetzt scharfe Linien zeigte, war gänzlich verschieden von dem des Ausgangsproduktes und ähnelte durchaus dem bekannten Diagramm der Hydroxylapatite anderer Elemente. Auch hatte das Wasser, mit dem die Behandlung stattfand, saure Reaktion angenommen. Aus diesen Tatsachen folgt, daß mit dem tertiären Phosphat eine Hydrolyse unter Freimachung von Phosphorsäure nach der Gleichung $10\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O} =$

¹⁾ R. KLEMENT, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938), 161; **240** (1938), 31; **242** (1939), 215.

²⁾ W. G. MIXTER, Z. anorg. Chem. **83** (1913), 112.

$3 \text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 2 \text{H}_3\text{PO}_4$ stattfand. Da jedoch die freigewordene Phosphorsäure aus dem gleichen Grunde wie bei den Hydroxylapatiten der Erdalkalien¹⁾ an dem neugebildeten Cadmium-Hydroxylapatit adsorbiert bleibt, so ist das erhaltene Produkt nicht völlig rein.

Nunmehr wurde das durch Zusammensintern von tertiärem Cadmiumphosphat und -fluorid erhaltene Produkt, das dem Röntgendiagramm nach als Cadmium-Fluorapatit angesprochen werden kann (vgl. Abschnitt III), mit Natronlauge nach der Gleichung $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 + 2 \text{NaOH} = \text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 2 \text{NaF}$ behandelt. Nach 6 tägigem Erhitzen auf 100° im Einschlußrohr mit überschüssigem n-NaOH wurde ein fluorfreies Produkt erhalten, das zwecks besserer Kristallisation weitere 7 Tage unter Zusatz einiger cm^3 Wasser in einer mit Silber ausgekleideten eisernen Bombe auf 350° erhitzt wurde. Auch der so gewonnene Hydroxylapatit des Cadmiums war nicht ganz rein.

Die nach den eben beschriebenen beiden Verfahren erhaltenen Stoffe liefern noch immer keine scharfen Interferenzen auf dem Röntgendiagramm, sind also ziemlich schlecht kristallisiert. Jedoch sind die Diagramme einwandfrei Apatitdiagramme. Das ergibt sich auch aus der vorgenommenen Indizierung des Diagramms des aus

Tabelle 2

Indizierung eines Röntgendiagramms von Cadmium-Hydroxylapatit
(Kupfer- K_α -Strahlung, Kameradurchmesser 57,3 mm)

Int.	ϑ	$\sin^2 \vartheta$ gef.	$\sin^2 \vartheta$ ber.	$h \ k \ l$
st (br.)	15,2	0,0687	0,0679	2 1 0
sst	16,5	807	814	2 1 1
sst	17,15	870	873	3 0 0
s-m	23,6	0,1603	0,1603	2 0 3
m	25,15	1806	1843	3 2 0
m (br.)	26,2	1949	1894	2 1 3
s	27,1	2075	2037	4 1 0
m	28,2	2233	2257	1 0 4
ss	31,05	2661	2619	3 3 0
m	32,5	2887	2839	2 1 4
s-m	33,5	3046	3007	5 1 0
st	40,0	4132	4171	6 1 0
ss	42,6	4582	4585	5 0 4
m (br.)	45,2	5035	5034	6 2 0
m (br.)	46,5	5262	5283	$\left\{ \begin{array}{l} 7 \ 0 \ 2 \\ 5 \ 3 \ 2 \end{array} \right.$

dem Fluorapatit dargestellten Hydroxylapatits. Diese läßt sich nach der für ein hexagonales Gitter geltenden Formel $\sin^2 \vartheta = 0,0097 (h^2 + hk + k^2) + 0,0135 l^2$ mit genügender Genauigkeit durchführen,

¹⁾ G. TRÖMEL u. H. MÖLLER, Z. anorg. allg. Chem. **206** (1932), 227. – R. KLEMENT, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938), 161; **240** (1938), 31; **242** (1939), 215.

wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, und liefert für die Gitterkonstanten des Cadmium-Hydroxylapatits die Werte: $a = 9,0_1 \text{ \AA}$, $c = 6,6_1 \text{ \AA}$, $c/a = 0,734$. Diese Werte ordnen sich zwanglos in die Reihe der für andere Hydroxylapatite geltenden Werte ein, wie das aus der Tabelle 3 hervorgeht.

Tabelle 3
Gitterkonstanten von Hydroxylapatiten in \AA

	Ionenradius	a	c	c/a
$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,03	9,0 ₁	6,6 ₁	0,734
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,06	9,40	6,93	0,737
$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,27	9,88	7,20	0,739
usw.				

Es läßt sich also auch vom Cadmium ein Hydroxylapatit darstellen, allerdings nur auf andere Weise und schwieriger als bei den Erdalkalimetallen. Auch ist der Cadmium-Hydroxylapatit viel weniger beständig als die Hydroxylapatite der Erdalkalien und des Bleis. Während diese bis zu Temperaturen über 1000° beständig sind und kein Konstitutionswasser verlieren, zerfällt der Cadmium-Hydroxylapatit schon bei einer Temperatur von 600° unter Braunfärbung (CdO) und Abgabe von Wasser.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Das Cadmium verhält sich in seinen Phosphatverbindungen einerseits wie das Übergangselement Mangan¹⁾, bzw. wie Zink und wie Magnesium, indem es wie diese bei der Hydrolyse von saurem Phosphat keinen Hydroxylapatit bildet und indem das tertiäre Phosphat in reiner Form als Hydrat aus wäßriger Lösung gefällt werden kann. Andererseits ist das Cadmium noch in der Lage, Apatite zu bilden, von denen der Fluor- und Hydroxylapatit aufgefunden worden sind. Allerdings sind diese Verbindungen nur schwierig zu erhalten, und der Hydroxylapatit ist viel weniger beständig als die Hydroxylapatite der Erdalkalien und des Bleis.

Das Cadmium steht also gerade auf der Grenze zwischen den Apatit- und den „Wagnerit“-bildnern, wie es aus der Größe seines Ionenradius geschlossen werden kann.

¹⁾ F. ZUREDA, Diss. Frankfurt a. M. 1939.

Frankfurt a. M., Institut für Anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. August 1940.

Untersuchungen über isomorphen Ersatz der Elemente in Alkali-Erdalkaliphosphaten

Von ROBERT KLEMENT und FRANZ STECKENREITER¹⁾

Mit 8 Abbildungen im Text

Aus Untersuchungen von D. McCONNELL²⁾, G. HÄGELE und F. MACHATSCHKI³⁾ und R. KLEMENT⁴⁾ geht hervor, daß das Gitter des Apatits vollständig erhalten bleibt, wenn der Phosphor zum Teil oder auch ganz durch Silicium und/oder Schwefel ersetzt wird. Zum Wertigkeitsausgleich muß dabei das Calcium durch das einwertige Natrium oder das dreiwertige Cer ersetzt werden. Durch solchen isomorphen Ersatz entstehen Stoffe wie Ellestadit $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{F}_2$ ²⁾, Britholith $\text{Ca}_4\text{Ce}_6(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$ ³⁾ und Natrium-Calciumsulfatapatit $\text{Na}_6\text{Ca}_4(\text{SO}_4)_6\text{F}_2$ ⁴⁾. Ellestadit und Natrium-Calciumsulfatapatit lassen sich auf sehr einfache Weise durch Zusammensintern der Komponenten darstellen. Im Apatit kann aber auch das Calcium durch andere Erdalkalien und durch Blei und Cadmium ersetzt werden, wie dies aus Arbeiten von R. KLEMENT über die Hydroxylapatite insbesondere hervorgeht⁵⁾.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche sollen zeigen, ob in Analogie zu den isomorphen Erscheinungen beim Apatit auch in Alkali-Calciumphosphaten das Calcium durch Strontium und Barium einerseits und der Phosphor durch Silicium und Schwefel andererseits ohne Strukturänderung vertreten werden können. Natrium-Calciumphosphat insbesondere — erstmalig von H. ROSE⁶⁾ dargestellt — besitzt große Bedeutung in den durch Sinter- und

¹⁾ D. 30.

²⁾ D. McCONNELL, Am. Mineralogist **22** (1937), 977.

³⁾ G. HÄGELE u. F. MACHATSCHKI, Naturwiss. **27** (1939), 132.

⁴⁾ R. KLEMENT, Naturwiss. **27** (1939), 568.

⁵⁾ R. KLEMENT, Z. anorg. allg. Chem. **237** (1938), 161; **240** (1938), 31; **242** (1939), 215; **245** (1940), 229.

⁶⁾ H. ROSE, Pogg. Ann. **77** (1849), 292.

Schmelzaufschluß von Rohphosphaten entstandenen Glühphosphaten, wie z. B. in dem „Rhenaniaphosphat“ nach A. MESSERSCHMITT¹⁾. Wegen dieser großen Bedeutung sind besonders in neuerer Zeit mehrere Arbeiten über das Natrium-Calciumphosphat unternommen worden^{2,3)}.

Das Natrium-Calciumphosphat tritt in zwei verschiedenen Formen und damit in zwei Strukturen auf, nämlich einer bei höherer Temperatur beständigen α -Struktur oder Hochtemperaturform (H.T.) und einer bei niedriger Temperatur beständigen β -Struktur oder Niedertemperaturform (N.T.). Diese Modifikationen sind schon von L. OUVARD⁴⁾ beobachtet worden, der feststellte, daß die N.T. rhombisch und die H.T. hexagonal kristallisiert. Die Isomorphie der N.T. mit Kaliumsulfat ermöglichte die Bestimmung der Gitterkonstanten dieser Modifikation durch R. KLEMENT und P. DIHN³⁾. Die Gitterkonstanten der H.T. werden in Fortsetzung dieser Arbeit ermittelt werden.

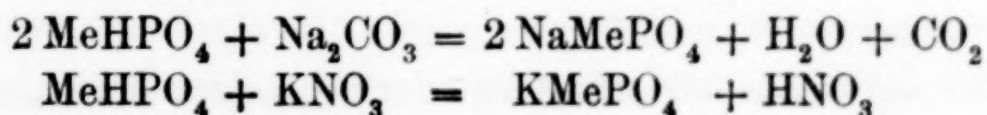
Alkali-Strontium- und Alkali-Bariumphosphate

a) Darstellung der Verbindungen

Um die isomorphe Vertretbarkeit des Calciums im Natrium-Calcium- bzw. Kalium-Calciumphosphat durch Strontium und Barium zu prüfen, wurden erstmalig derartige Verbindungen in Analogie zum Natrium-Calciumphosphat dargestellt, und zwar



Sie wurden erhalten nach den Gleichungen:



Die Ausgangsmaterialien, sekundäres Strontiumphosphat bzw. sekundäres Bariumphosphat, wurden dargestellt nach H. BARTHE⁵⁾ bzw. nach R. KLEMENT und P. DIHN⁶⁾. Die zur Darstellung der Alkali-Erdalkaliphosphate notwendigen Komponenten wurden im

¹⁾ A. MESSERSCHMITT, Z. angew. Chem. **35** (1922), 537.

²⁾ H. H. FRANCK, R. FRANK, M. A. BREDIG u. E. KANERT, Z. anorg. allg. Chem. **230** (1936), 1; **237** (1938), 49.

³⁾ R. KLEMENT u. P. DIHN, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1938), 40.

⁴⁾ L. OUVARD, Compt. rend. **106** (1888), 1600 u. Ann. Chim. (6) **16** (1889), 307.

⁵⁾ H. BARTHE, Compt. rend. **114** (1892), 1268.

⁶⁾ R. KLEMENT u. P. DIHN, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1938), 31.

stöchiometrischen Verhältnis in feingepulverter Form durch mehrfaches Sieben innig vermischt und dann 2 Stunden in einem Aluminiumoxydschiffchen bei 900° gesintert. Hierauf wurde das Sinterprodukt noch einmal pulverisiert und weitere 2 Stunden bei 900° geglüht. Die Vollständigkeit des Umsatzes wurde durch Feststellung des Gewichtsverlustes kontrolliert.

Beispiel: Darstellung von Natrium-Bariumphosphat.

Sekundäres Bariumphosphat wurden mit 3,405 g Natriumcarbonat gut vermischt. Von dieser Mischung wurden 4,403 g im Schiffchen geglüht. Nach 2 stündigem Glühen bei 900° betrug der Gewichtsverlust 0,500 g. Hierauf wurde pulverisiert und noch einmal 2 Stunden geglüht. Der gesamte Glühverlust betrug danach 0,548 g (berechnet 0,549 g). Die übrigen Verbindungen wurden auf die gleiche Weise erhalten.

Die Darstellung der H.T. gelang nur dann, wenn die geschmolzene Substanz möglichst rasch abgekühlt wurde. Dies geschah auf folgende Weise: Die bei 900° hergestellten Verbindungen wurden fein pulverisiert, mit Kollodium zu einer zähen Paste verrieben und zu einem Stäbchen von etwa 0,4 cm Durchmesser gepreßt. Dieses wurde mittels Kollodium an der Unterseite eines Aluminiumoxydtiegels aufgehängt und so im Acetylen-Sauerstoffgebläse geschmolzen. Dabei wurde so verfahren, daß sich kleine Tröpfchen bildeten, die bei genügender Größe abtropften und in eine kalte Porzellanschale fielen, in der sie sich rasch abkühlen konnten.

Außer durch Zusammensintern oder Schmelzen der Komponenten wurde Natrium-Bariumphosphat auch auf nassem Wege dargestellt nach R. KLEMENT und P. DIHN¹⁾. Hierbei wird ein wasserhaltiges Salz von der Zusammensetzung $\text{NaBaPO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ erhalten, aus dem das Kristallwasser durch Erhitzen auf 150° ausgetrieben wird. Das so erhaltene wasserfreie Natrium-Bariumphosphat wurde röntgenographisch untersucht.

Es wurde versucht, auf die gleiche Art Kalium-Bariumphosphat darzustellen. Sekundäres Bariumphosphat wurde zunächst mit Kaliumphosphat-Pufferlösung der Stufe $p_{\text{H}} = 11$ bei 40° geschüttelt. Hierbei zeigte sich aber, daß trotz der gleichen Versuchsbedingungen

¹⁾ R. KLEMENT u. P. DIHN, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1938), 31.

der saure Wasserstoff des sekundären Bariumphosphats nicht durch Kalium ersetzt wurde. Nach 30 tägigem Schütteln war das sekundäre Bariumphosphat unverändert (Analyseergebnis: $\text{Ba}:\text{PO}_4 = 1:1,01$). Die Versuche wurden hierauf mit Kaliumphosphat-Pufferlösung der Stufe $p_H = 12,0$ wiederholt. Während der Versuchszeit änderte sich das Verhältnis $\text{Ba}:\text{PO}_4$ folgendermaßen:

nach	8 Tagen	1:0,784
„	14 „	1:0,766
„	35 „	1:0,675.

Nach weiteren 14 Tagen trat keine Änderung mehr ein. Das Verhältnis $\text{Ba}:\text{PO}_4 = 1:0,675$ entspricht nahezu dem des tertiären Bariumphosphats ($\text{Ba}:\text{PO}_4 = 1:0,666$). Demnach war das sekundäre Bariumphosphat in tertiäres übergegangen, was auch durch Röntgenuntersuchung bestätigt wurde. Kalium-Bariumphosphat ließ sich also analog dem Natrium-Bariumphosphat auf nassem Wege nicht darstellen. Es erscheint sonderbar, daß sich Natrium-Bariumphosphat trotz der sehr verschiedenen Ionenradien des Natriums ($0,96 \text{ \AA}$) und des Bariums ($1,43 \text{ \AA}$) sehr leicht bildet, während das Kalium-Bariumphosphat nicht entsteht, obwohl der Ionenradius des Kaliums ($1,33 \text{ \AA}$) dem des Bariums viel ähnlicher ist. Ein Grund für dieses verschiedene Verhalten konnte bisher noch nicht gefunden werden.

b) Röntgenuntersuchung der erhaltenen Stoffe

Die auf die beschriebene Art erhaltenen Stoffe wurden der Röntgenuntersuchung unterworfen. Es wurde dabei nach dem DEBYE-SCHERRER-Verfahren mit Kupfer- K_α -Strahlung bei 35 kV und 15 mA gearbeitet. Der Kameradurchmesser betrug 57,3 mm, die Belichtungszeit 5 Stunden.

Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß die N.T. des Natrium-Calciumphosphats mit den N.T. von Natrium-Strontium- und Natrium-Bariumphosphat keine Übereinstimmung zeigt. Eigenartigerweise ist aber das Diagramm des bei 700° hergestellten Natrium-Strontiumphosphats (Abb. 1 c) sehr ähnlich dem Diagramm der H.T. des Natrium-Calciumphosphats (vgl. Abb. 1). Es scheint demnach ein Wechsel der Struktur selbst bei dieser verhältnismäßig niedrigen Temperatur einzutreten.

Werden die bei niedriger Temperatur hergestellten Stoffe geschmolzen, wie auf Seite 238 beschrieben, und plötzlich abgeschreckt, so entstehen die H.T., die wie aus Abb. 2 hervorgeht, keine Ähn-

lichkeit mit dem Diagramm der H.T. des Natrium–Calciumphosphats aufweisen, während sie unter sich ähnlich sind.

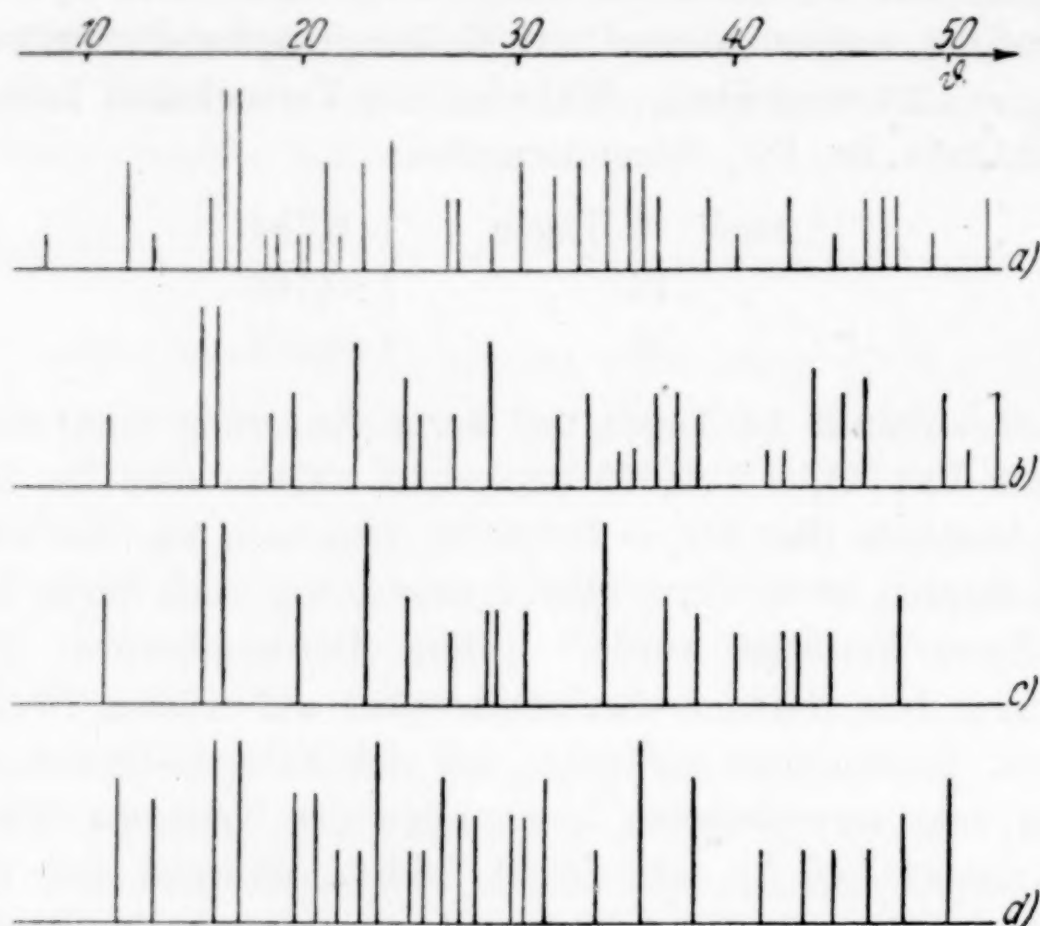


Abb. 1. Röntgendiagramme von Natrium–Erdalkaliphosphaten
a) NaCaPO_4 N.T.; b) NaBaPO_4 N.T.; c) NaSrPO_4 N.T.; d) NaCaPO_4 H.T.

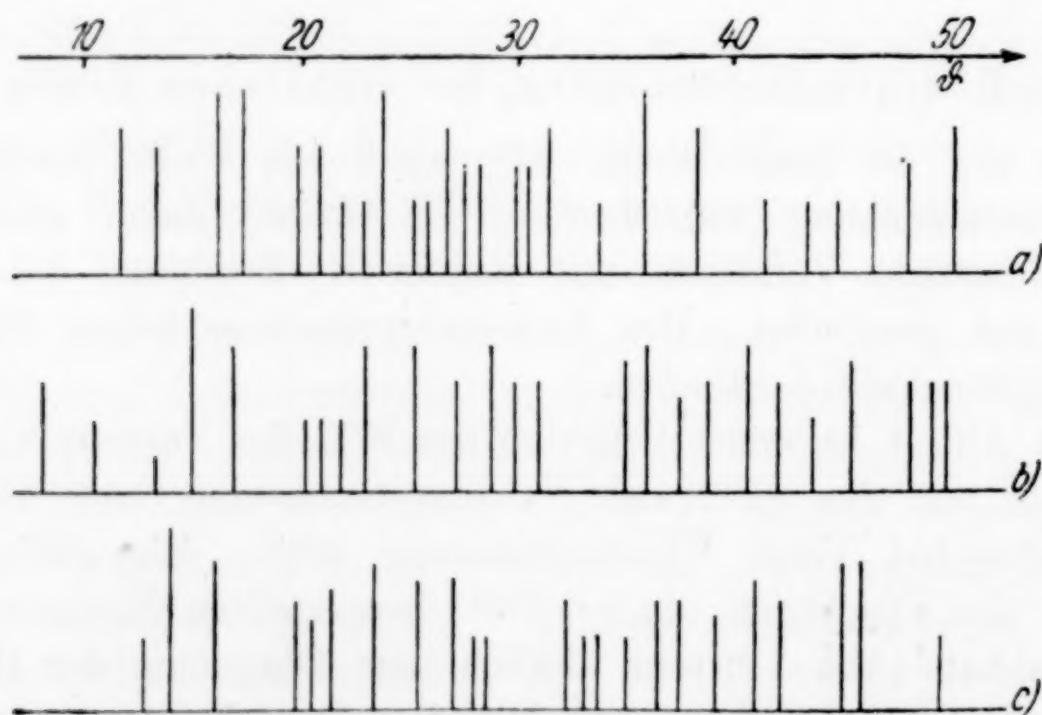


Abb. 2. Röntgendiagramme von Natrium–Erdalkaliphosphaten
a) NaCaPO_4 H.T.; b) NaSrPO_4 H.T.; c) NaBaPO_4 H.T.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den Kaliumverbindungen. Die in Abb. 3 zusammengestellten Diagramme der Kalium–Erdalkaliphosphate zeigen ziemlich gute Übereinstimmung in den

Strukturen der bei Temperaturen von 900° zusammengesinterten Stoffe. Werden die Kalium-Strontium- und Kalium-Bariumphosphate geschmolzen und abgeschreckt, so entstehen neue Formen, die als H.T. anzusprechen sind und die sich von der einzigen bekannten Form des Kalium-Calciumphosphats gemäß Abb. 4 unter-

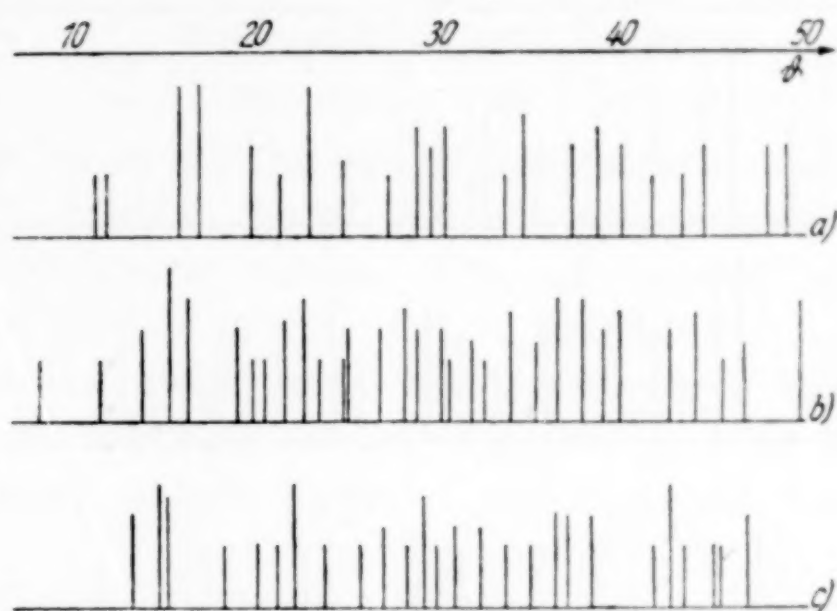


Abb. 3. Röntgendiagramme von Kalium-Erdalkaliphosphaten
a) KCaPO_4 ; b) KSrPO_4 N.T.; c) KBaPO_4 N.T.

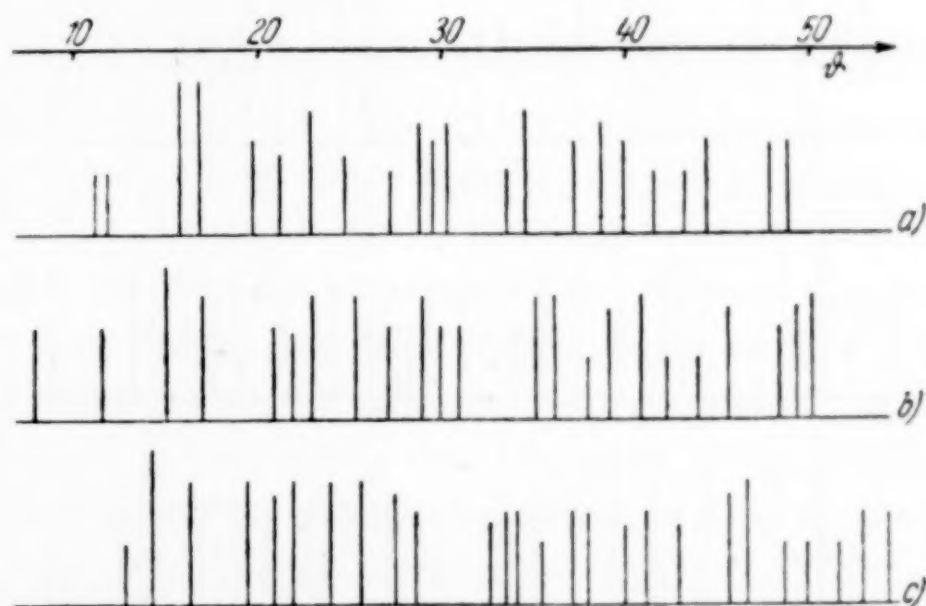


Abb. 4. Röntgendiagramme von Kalium-Erdalkaliphosphaten
a) KCaPO_4 ; b) KSrPO_4 H.T.; c) KBaPO_4 H.T.

scheiden. Besonders bemerkenswert ist die praktisch vollständige Übereinstimmung in den H.T. von Natrium-Strontium- und Natrium-Bariumphosphat einerseits mit Kalium-Strontium- und Kalium-Bariumphosphat andererseits. Dieselbe nahe Verwandtschaft zeigen auch die Diagramme der H.T. von Natrium-Calciumphosphat und der einzigen bekannten Form von Kalium-Calciumphosphat, was aus Abb. 5 ersichtlich ist.

Im Gegensatz zum Apatit, bei dem Calcium durch Strontium und Barium unter Beibehaltung der Apatitstruktur ersetzt werden kann, kann das Calcium im Natrium–Calciumphosphat zwar durch die beiden Erdalkalien Strontium und Barium ersetzt werden, aber

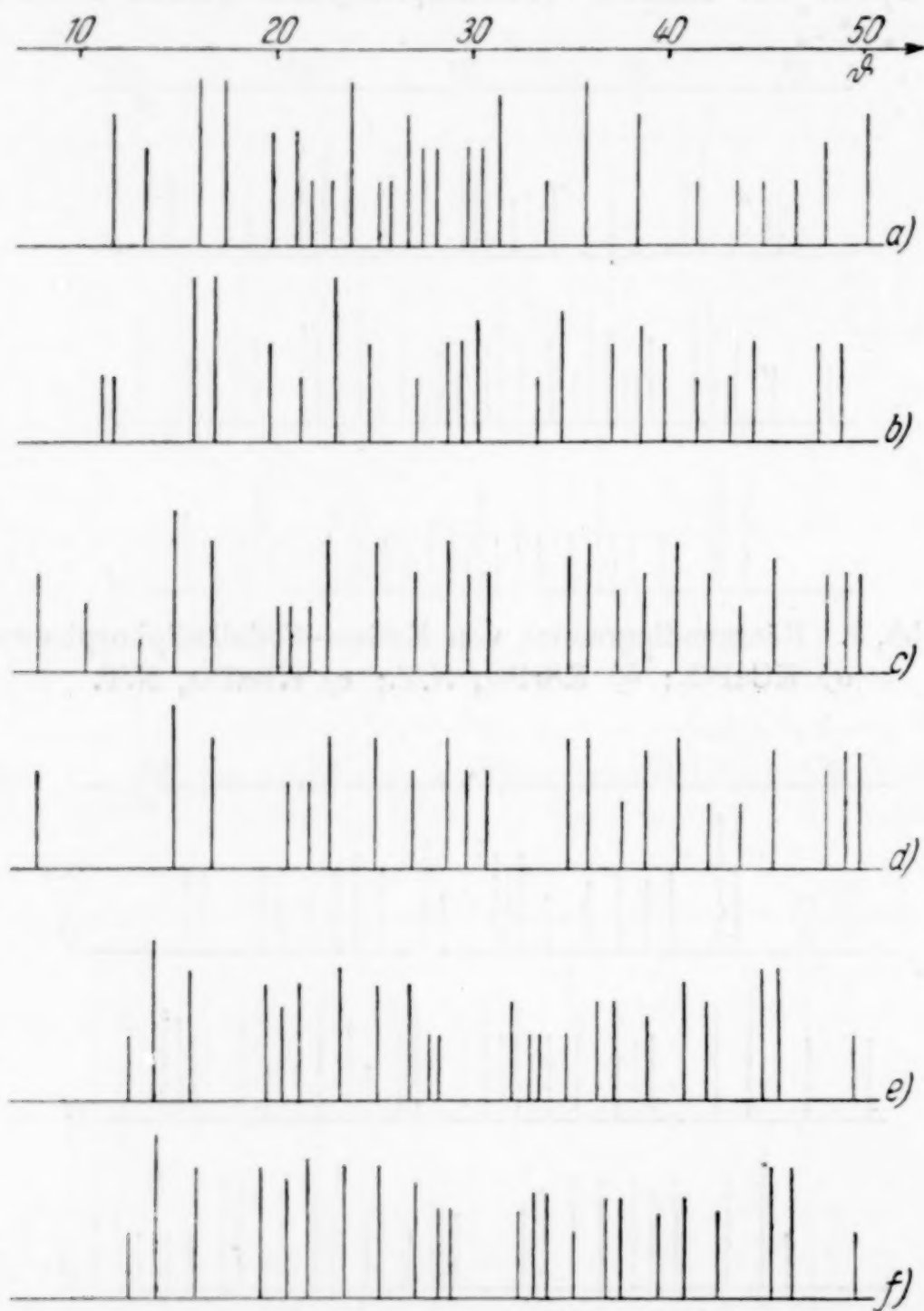


Abb. 5. Röntgendiagramme von Alkali–Erdalkaliphosphaten

a) NaCaPO_4 H.T.; b) KCaPO_4 ; c) NaSrPO_4 H.T.;
d) KSrPO_4 H.T.; e) NaBaPO_4 H.T.; f) KBaPO_4 H.T.

es treten dabei z. T. neue Gittertypen auf. Es scheint also das Gitter der N.T. des Natrium–Calciumphosphats gegen die verhältnismäßig großen Unterschiede der Ionenradien von Strontium und Barium besonders empfindlich zu sein, während dies bei der H.T. weniger der Fall zu sein scheint. Hieraus ist zu schließen, daß in der H.T. ein ziemlich elastisches Gitter vorliegt, was sich auch aus

der Ähnlichkeit der Diagramme der Natrium-Erdalkaliphosphate mit den Kalium-Erdalkaliphosphaten ergibt. Diese Beziehungen der Alkali-Erdalkaliphosphate untereinander müssen Gegenstand weiterer Untersuchungen bilden, die für später vorgesehen sind.

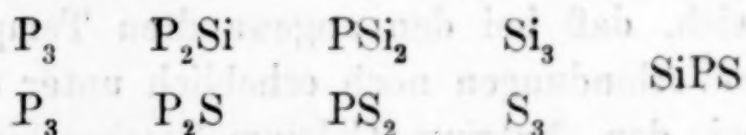
Isomorpher Ersatz des Phosphors in Alkali-Calciumphosphat durch Silicium und Schwefel

a) Allgemeines und Darstellung

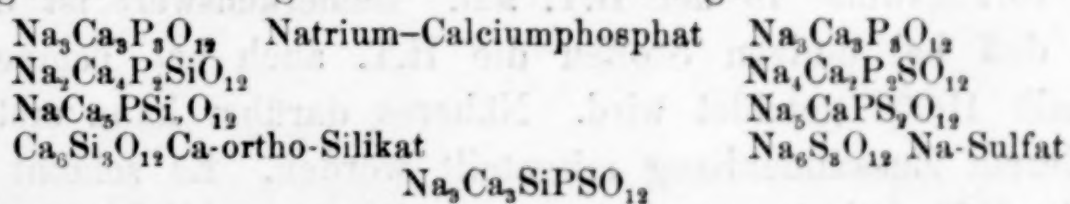
Wie in der Einleitung (vgl. S. 236) ausgeführt wurde, kann der Phosphor in Apatiten leicht ohne Strukturänderung durch Silicium oder Schwefel ersetzt werden. Dies ist dadurch möglich, daß die Ionenradien ($\text{Si}^{4+} = 0,39 \text{ \AA}$, $\text{P}^{5+} = 0,32 \text{ \AA}$, $\text{S}^{6+} = 0,31 \text{ \AA}$) untereinander nahezu gleich sind. Auf Grund dieser Tatsache war von vornherein anzunehmen, daß der Phosphor auch im Alkali-Calciumphosphat leicht durch Silicium und Schwefel vertreten werden könnte.

Eine derartige isomorphe Vertretung könnte vielleicht auch bei dem in der Thomasschlacke vorkommenden Silicocarnotit sowie bei anderen Silicophosphaten angenommen werden. Dahingehende Untersuchungen vgl. S. 246 ff.

Wenn die Formel des Silicocarnotits geschrieben wird $\text{Ca}_5\text{P}_2\text{SiO}_{12}$, so entspricht sie nahezu einem verdreifachten Natrium-Calciumphosphat, wobei infolge des Ersatzes des Phosphors durch Silicium ein Ersatz des Natriums durch Calcium erfolgen muß (vgl. S. 247). In Analogie zu der zusammengefaßten Formel des Silicocarnotits ist daher die Frage des isomorphen Ersatzes des Phosphors im Natrium-Calciumphosphat geprüft worden, indem in der verdreifachten Formel $\text{Na}_3\text{Ca}_3\text{P}_3\text{O}_{12}$ der Phosphor durch Silicium und/oder Schwefel ersetzt wurde. Dabei sind folgende Kombinationen möglich:



Infolge der Wertigkeitsunterschiede von Silicium, Phosphor und Schwefel treten Ladungsverschiedenheiten auf, die durch Änderung des Verhältnisses Alkali: Calcium wieder ausgeglichen werden. Hier-nach ergaben sich folgende Mischverbindungen:



Für die Kaliumverbindungen gelten die analogen Formeln.

Als Ausgangsstoffe zur Darstellung der Alkali–Calcium-Mischverbindungen dienten Calciumpyrophosphat, Calciumcarbonat, Kieselsäure, Natrium- bzw. Kaliumsulfat und Natrium- bzw. Kaliumcarbonat. Die fein gepulverten Stoffe wurden im entsprechenden Verhältnis gemischt (vgl. Tab. 1) und durch mehrfaches Sieben vollständig homogenisiert. Hierauf wurden sie in einem Aluminiumoxydschiffchen

Tabelle 1

Isomorpher Ersatz des Phosphors durch Silicium und Schwefel
in Alkali–Calciumphosphat

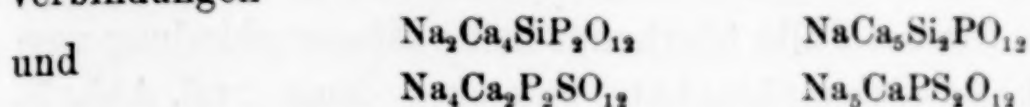
Misch- verbindung	Dargestellt aus Molen					Temp. in °	Zeit in Std.	
	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	CaCO_3	SiO_2	Na_2SO_4	Na_2CO_3			
$\text{NaCa}_5\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	1	8	4	—	1	1300	3	gesintert
$\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{SiP}_2\text{O}_{12}$	1	2	1	—	1	1300	3	"
$\text{Na}_3\text{Ca}_3\text{SiPSO}_{12}$	1	4	2	2	1	1300	1	geschmolz.
$\text{Na}_4\text{Ca}_2\text{P}_2\text{SO}_{12}$	1	—	—	1	1	1250	1	"
$\text{Na}_5\text{CaPS}_2\text{O}_{12}$	1	—	—	4	1	1200	$\frac{1}{2}$	"
				K_2SO_4	K_2CO_3			
$\text{KCa}_5\text{Si}_2\text{PO}_{12}$	1	8	4	—	1	1270	3	gesintert
$\text{K}_2\text{Ca}_4\text{SiPO}_{12}$	1	2	1	—	1	1270	3	"
$\text{K}_3\text{Ca}_3\text{SiPSO}_{12}$	1	4	2	2	1	1270	2	"
$\text{K}_4\text{Ca}_2\text{P}_2\text{SO}_{12}$	1	—	—	1	1	1250	2	"
$\text{K}_5\text{CaPS}_2\text{O}_{12}$	1	—	—	4	1	1250	$\frac{1}{4}$	geschmolz.

auf die in Tab. 1 angegebenen Temperaturen erhitzt. Dabei sinterten die Siliciumverbindungen nur schwach, während die Schwefelverbindungen leicht schmolzen. Nach einiger Zeit wurde nochmals pulverisiert und gegläht.

b) Röntgenographische Untersuchung

Die erhaltenen Stoffe wurden röntgenographisch untersucht. Hierbei erwies sich, daß bei den angewandten Temperaturen, die bei den Silicium-Verbindungen noch erheblich unter dem Schmelzpunkt lagen, bei den Natrium–Calcium-Mischverbindungen stets die H.T. entstanden war, während dies nach den bisherigen Erfahrungen bei reinem Natrium–Calciumphosphat nur durch Abschrecken der Schmelze möglich ist. Auch die schwefelhaltigen Verbindungen treten vorzugsweise in der H.T. auf. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß bei einigen Stoffen die H.T. auch bei Temperaturen unterhalb 1000° gebildet wird. Näheres darüber kann erst später in anderem Zusammenhang mitgeteilt werden. Es scheint jedoch, daß die H.T. bei Anwesenheit von Silicium und Schwefel leichter

als bei deren Abwesenheit entstehen kann. Die jeweils zwei Mischverbindungen



stimmen miteinander praktisch völlig überein. Auch das Diagramm der H.T. von $\text{Na}_3\text{Ca}_3\text{SiPSO}_{12}$ ist weitgehend diesen Stoffen ähnlich (vgl. Abb. 6). Demnach ist ein isomorpher Ersatz des Phosphors durch Silicium oder Schwefel und der damit zwangsläufig verbundene Austausch von Natrium durch Calcium und umgekehrt in der H.T. des Natrium–Calciumphosphats ohne weiteres möglich. Unter bestimmten Bedingungen lassen sich auch von den Mischverbindungen die N.T. gewinnen, deren eingehende Untersuchung einer späteren Arbeit vorbehalten bleibt.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den durch isomorphen Ersatz entstandenen Mischverbindungen des Kalium–Calciumphosphats. Die Silicophosphate $\text{K}_2\text{Ca}_4\text{SiP}_2\text{O}_{12}$ und $\text{KCa}_5\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ entsprechen dem Kalium–Calciumphosphat, während das Röntgendiagramm des Stoffes $\text{K}_3\text{Ca}_3\text{SiPSO}_{12}$ stärkere Abweichungen zeigt (vgl. Abb. 7, S. 246).

Noch wesentlich stärkere Abweichungen weisen die Diagramme der beiden Sulfophosphate $\text{K}_4\text{Ca}_2\text{P}_2\text{SO}_{12}$ und $\text{K}_5\text{CaPS}_2\text{O}_{12}$ auf, die weder mit einer Form des Natrium–Calciumphosphats noch mit Kalium–Calciumphosphat in Übereinstimmung

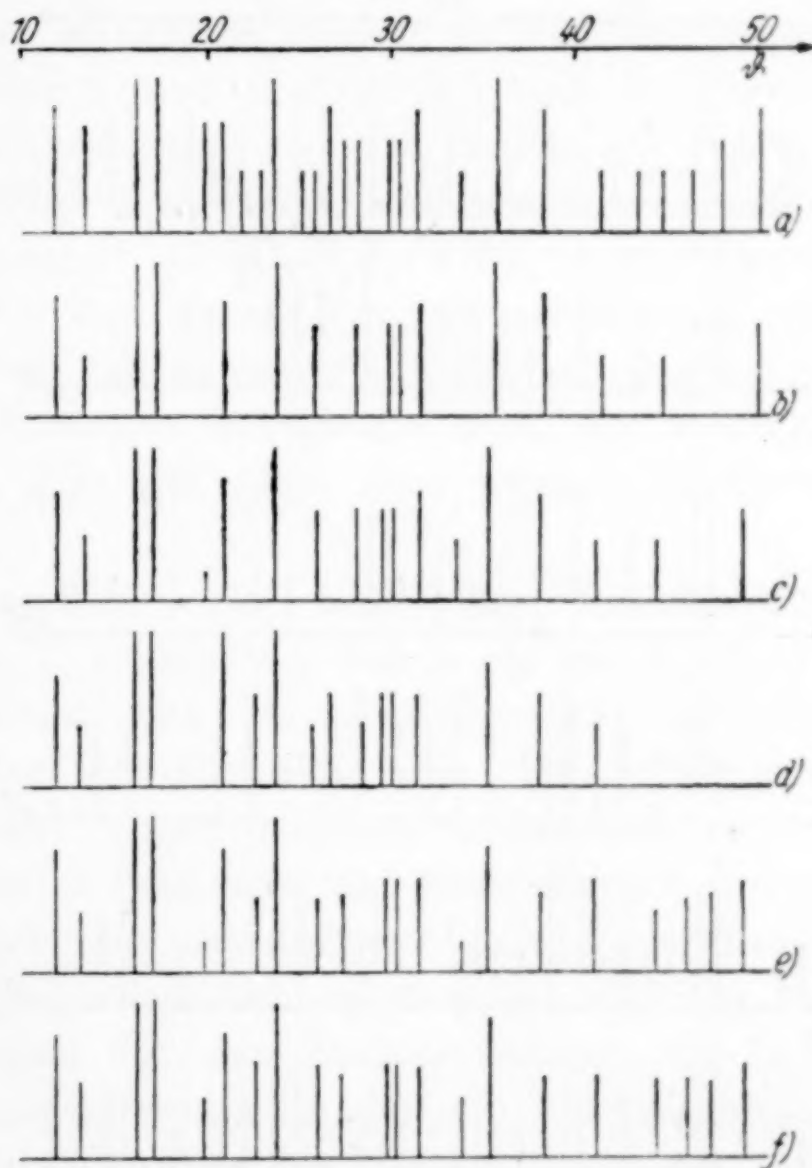


Abb. 6. Röntgendiagramme von Natrium–Calcium–Silico–Sulfophosphaten

- a) NaCaPO_4 H.T.; b) $\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{SiP}_2\text{O}_{12}$ H.T.;
 c) $\text{NaCa}_5\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ H.T.; d) $\text{Na}_3\text{Ca}_3\text{SiPSO}_{12}$ H.T.;
 e) $\text{Na}_4\text{Ca}_2\text{P}_2\text{SO}_{12}$ H.T.; f) $\text{Na}_5\text{CaPS}_2\text{O}_{12}$ H.T.

zu bringen sind. Die Diagramme sind sehr linienreich, was darauf schließen läßt, daß entweder ein niedriger symmetrisches Gitter vorliegt oder aber daß in diesem Falle überhaupt keine Mischverbindung vom Typus eines Alkali-Calciumphosphats entstehen kann (vgl. Abb. 7).

Als Grund für das verschiedene Verhalten der Kaliumverbindungen gegenüber den Natriumverbindungen ist wahrscheinlich der weit größere Ionenradius des Kaliums anzusehen (1,33 gegenüber 0,92 Å des Natriums). Bei niedrigem Kaliumgehalt tritt das Diagramm des Kalium-Calciumphosphats auf. Bei mittlerem Kaliumgehalt, wie z. B. bei $K_3Ca_3SiPSO_{12}$ ist das Diagramm des Kalium-

Calciumphosphats noch nahezu erhalten, während bei höherem Kaliumgehalt, wie er zwangsläufig in den Kalium-Calcium-Sulfophosphaten, also den siliciumfreien Stoffen auftritt, die Bildung der Kalium-Calciumphosphatstruktur nicht mehr möglich ist. Es scheint in diesem Falle die Grenze der isomorphen Vertretbarkeit erreicht zu sein.

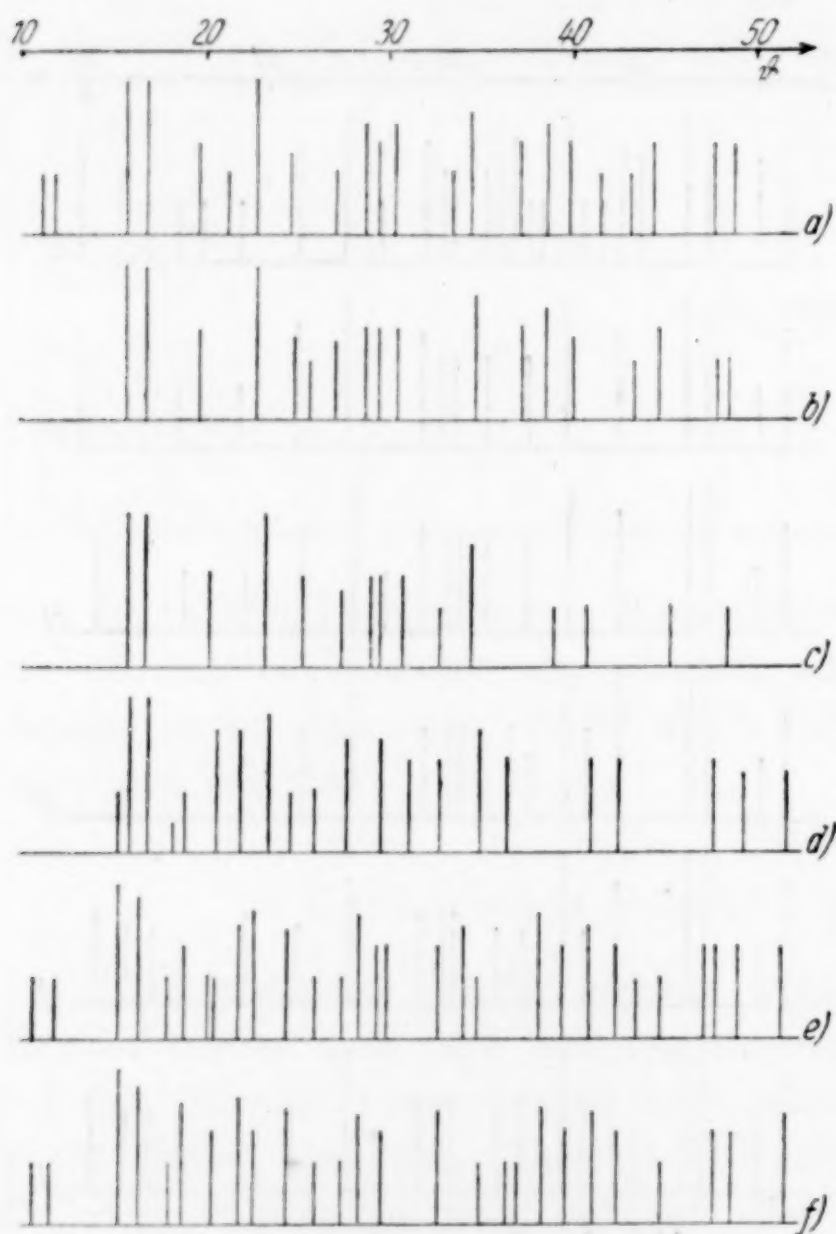


Abb. 7. Röntgendiagramme von Kalium-Calcium-Silico-Sulfophosphaten

- a) $KCaPO_4$; b) $K_2Ca_4SiP_2O_{12}$ H.T.;
 c) $KCa_5Si_2PO_{12}$ H.T.; d) $K_3Ca_3SiPSO_{12}$ H.T.;
 e) $K_4Ca_2P_2SO_{12}$ H.T.; f) $K_5CaPS_2O_{12}$ H.T.

Wertigkeitsausgleichs Stoffe entstehen, deren Zusammensetzung nicht mehr der Formel $Me^I Me^{II} XO_4$ entspricht, sondern bei denen die Summe

Natrium-Calcium-Silico-Sulfophosphate mit von der Idealformel abweichender Zusammensetzung

Bei dem Ersatz des Phosphors im Natrium-Calciumphosphat durch Silicium und/oder Schwefel können infolge des notwendigen

der Metallionen kleiner als zwei ist. Es muß bei diesen Verbindungen die Annahme gemacht werden, daß im Kristallgitter alle Sauerstoffplätze und die Plätze der X-Atome besetzt sind. Dann müssen, wenn nicht mehr zwei Metallionen vorhanden sind, deren Gitterplätze zum Teil unbesetzt bleiben. Mit anderen Worten: es treten an den Gitterplätzen der Kationen zweiter Art (nach F. MACHATSCHKI) Leerstellen auf.

Im ternären System $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ ist von G. TRÖMEL¹⁾ eine Phase mit der Formel $9 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{SiO}_2$ beschrieben worden, die in der H.T. des Natrium-Calciumphosphats kristallisiert. Wenn die Summenformel dieser Phase $\text{Ca}_9\text{Si}_3\text{P}_2\text{O}_{20}$ durch 5 dividiert wird, wobei gleichzeitig angenommen wird, daß Phosphor und Silicium im Gitter gleichwertige Stellen einnehmen können, so folgt als Formel $\text{Ca}_{1\frac{1}{5}}\text{XO}_4$. Für diese Phase ist von G. TRÖMEL²⁾ auch die Formel $16 \text{CaO} \cdot 2 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{SiO}_2$ entsprechend $\text{Ca}_{1\frac{1}{5}}\text{XO}_4$ sowie von NAGELSCHMITT³⁾ die Formel $7 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{SiO}_2$ entsprechend $\text{Ca}_{1\frac{1}{5}}\text{XO}_4$ und schließlich von SCHLEEDE⁴⁾ $6 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{SiO}_2$ vorgeschlagen worden. Aus den für die drei ersten Formeln errechneten einfachen Formeln geht hervor, daß es sich um Gitter mit Leerstellen handeln muß. Der von SCHLEEDE angegebene Stoff, der ebenfalls in der H.T. kristallisiert, läßt sich nicht ohne weiteres in dieses Schema einordnen.

Alle diese Silicophosphate wie auch der Silicocarnotit $5 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ sind in Zitronensäure löslich wie das Natrium-Calciumphosphat. Es scheint also ein Zusammenhang zwischen dieser Löslichkeit und der Kristallstruktur der Silico-Phosphate einerseits und des Natrium-Calciumphosphats andererseits zu bestehen. Es sind daher von A. SCHLEEDE und Mitarbeitern⁴⁾ Untersuchungen angestellt worden über das Auftreten gleichartiger Strukturen bei Silico-Phosphaten, wobei sich ergeben hat, daß ein bestimmter Gehalt an Silicium für das Zustandekommen der H.T. maßgebend ist. Bemerkenswerterweise ist aber die Kristallstruktur des in der Thomasschlacke vorkommenden Silicocarnotits eine völlig andere als die der beiden Formen des Natrium-Calciumphosphats bzw. der Calcium-Silicophosphate. Hier scheint also zunächst kein näherer Zusammenhang zwischen Zitronensäurelöslichkeit und Struktur

¹⁾ G. TRÖMEL u. F. KÖRBER, Arch. Eisenhüttenwesen 7 (1933), 7.

²⁾ G. TRÖMEL, Briefliche Mitteilung.

³⁾ G. NAGELSCHMITT, Chem. Soc. 1937, I, 866.

⁴⁾ A. SCHLEEDE, Mitt. Bezirksver. Großberlin u. Mark 1937 Nr. 9; Angew. Chem. 50 (1937), 613.

zu bestehen. Man kann jedoch formal die Formel des Silicocarnotits deuten als entstanden durch isomorphen Ersatz im Natrium–Calciumphosphat unter Auftreten von Leerstellen gemäß der Formel $\text{Ca}_{1\frac{1}{2}}\text{XO}_4$.

Um die Verhältnisse bei den Silicophosphaten aufklären zu helfen und um neue Erkenntnisse zu gewinnen, wurden Versuche unternommen, bei denen alkalihaltige Silico- und Sulfophosphate gewonnen wurden. Durch Zusammensintern oder Schmelzen von Stoffen, die in Tab. 2 angegeben sind, wurden folgende Mischverbindungen dargestellt:

- | | |
|--|---|
| 1. $\text{NaCa}_4\text{P}_3\text{O}_{12} \sim \text{Na}_{1\frac{1}{2}}\text{Ca}_{4\frac{1}{2}}\text{XO}_4$ | 1. $\text{NaCa}_4\text{P}_3\text{O}_{12} \sim \text{Na}_{1\frac{1}{2}}\text{Ca}_{4\frac{1}{2}}\text{XO}_4$ |
| 2. $\text{Ca}_5\text{P}_2\text{SiO}_{12} \sim \text{Ca}_{1\frac{1}{2}}\text{XO}_4$ | 4. $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{P}_2\text{SO}_{12} \sim \text{Na}_{1\frac{1}{2}}\text{CaXO}_4$ |
| 3. $\text{NaCa}_4\text{SiPSO}_{12} \sim \text{Na}_{1\frac{1}{2}}\text{Ca}_{4\frac{1}{2}}\text{XO}_4$ | 5. $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{PS}_2\text{O}_{12} \sim \text{NaCa}_{2\frac{1}{2}}\text{XO}_4$ |
| | 6. $\text{Na}_4\text{CaS}_3\text{O}_{12} \sim \text{Na}_{1\frac{1}{2}}\text{Ca}_{1\frac{1}{2}}\text{XO}_4$ |
| | 7. $\text{Na}_4\text{Ca}_3\text{P}_2\text{S}_2\text{O}_{16} \sim \text{NaCa}_{3\frac{1}{4}}\text{XO}_4$ |
| | 8. $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{P}_2\text{S}_3\text{O}_{20} \sim \text{Na}_{1\frac{1}{2}}\text{Ca}_{3\frac{1}{2}}\text{XO}_4$ |
| | 9. $\text{Na}_8\text{CaS}_5\text{O}_{20} \sim \text{Na}_{1\frac{1}{2}}\text{Ca}_{1\frac{1}{2}}\text{XO}_4$ |

Tabelle 2

Isomorpher Ersatz des Phosphors durch Silicium und Schwefel
in Stoffen, die Leerstellen aufweisen

Nr.	Misch- verbindung	Dargestellt aus Molen						Temp. in °	Zeit in Std.	
		$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	CaCO_3	CaSO_4	SiO_2	Na_2SO_4	Na_2CO_3			
1	$\text{NaCa}_4\text{P}_3\text{O}_{12}$	3	2	—	—	—	1	1250	3	gesintert
2	$\text{Ca}_5\text{P}_2\text{SiO}_{12}$	1	3	—	1	—	—	etw. 1500	—	} am Stäbchen geschmolzen
3	$\text{NaCa}_4\text{SiPSO}_{12}$	1	4	1	2	—	1	etw. 1500	—	
4	$\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{P}_2\text{SO}_{12}$	1	1	—	—	1	—	1300	1	geschmolzen
5	$\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{PS}_2\text{O}_{12}$	1	—	2	—	2	1	1000	1	„
6	$\text{Na}_4\text{CaS}_3\text{O}_{12}$	—	—	1	—	2	—	1000	1	„
7	$\text{Na}_4\text{Ca}_3\text{P}_2\text{S}_2\text{O}_{16}$	1	1	—	—	2	—	950	1	„
8	$\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{P}_2\text{S}_3\text{O}_{20}$	1	1	—	—	3	—	900	2	gesintert
9	$\text{Na}_8\text{CaS}_5\text{O}_{20}$	—	—	1	—	4	—	1000	1	geschmolzen

Es sei vorausgeschickt, daß sämtliche in der Zusammenstellung enthaltenen Stoffe in der H.T. des Natrium–Calciumphosphats kristallisieren, wie aus der Abb. 8 ersichtlich ist.

Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, daß der Stoff Nr. 2, dessen Zusammensetzung dem Silicocarnotit vollständig entspricht, aus seiner Schmelze in der H.T. des Natrium–Calciumphosphats

kristallisiert. Es existiert demnach also eine in der H.T. kristallisierende Phase eines Silicophosphats von der Zusammensetzung des Silicocarnotits, während die der N.T. des Natrium–Calciumphosphats entsprechende Form nicht bekannt ist. Das Röntgendiagramm des

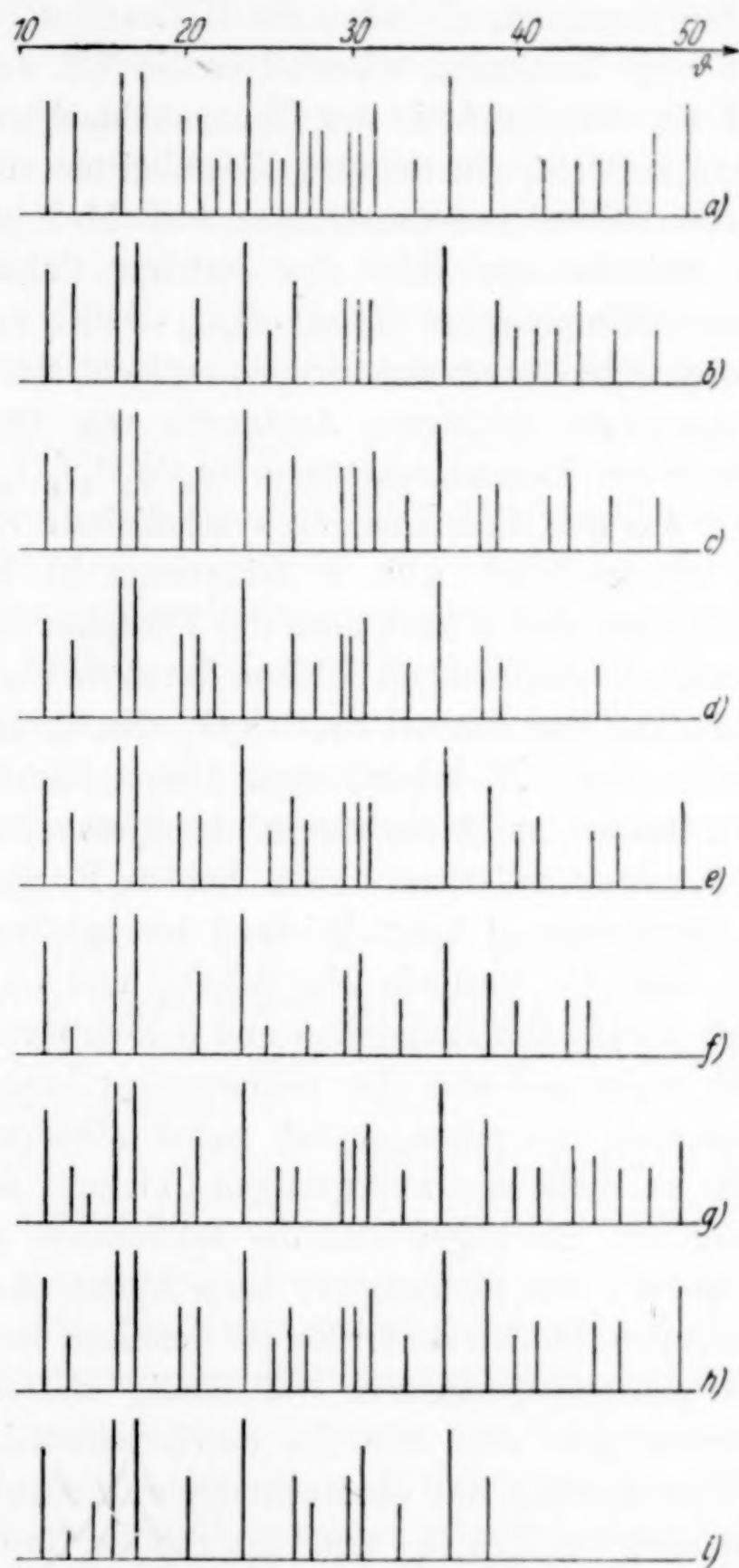


Abb. 8. Röntgendiagramme von Natrium–Calcium–Silico–Sulfophosphaten und Natrium–Calciumsulfat

- | | | |
|--|--|---|
| a) NaCaPO_4 H.T. | b) $\text{NaCa}_4\text{P}_3\text{O}_{12}$ (Nr. 1) | c) $\text{Ca}_5\text{P}_2\text{SiO}_{12}$ H.T. (Nr. 2) |
| d) $\text{NaCa}_4\text{SiPSO}_{12}$ (Nr. 3) | e) $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{P}_2\text{SO}_{12}$ (Nr. 4) | f) $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{PS}_2\text{O}_{12}$ (Nr. 5) |
| g) $\text{Na}_4\text{Ca}_3\text{P}_3\text{S}_2\text{O}_{12}$ (Nr. 7) | h) $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{P}_3\text{S}_3\text{O}_{12}$ (Nr. 8) | i) $\text{Na}_8\text{CaS}_8\text{O}_{20}$ (Nr. 9) |

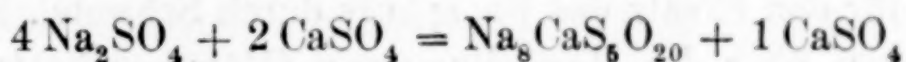
aus der Thomasschlacke isolierten Silicocarnotits ist wesentlich anderer Art. Gegenüber der Formel des Natrium–Calciumphosphats weist die Formel des Silicocarnotits eine verhältnismäßig große Anzahl von Leerstellen auf, indem nämlich $\frac{1}{6}$ der Metallionenplätze unbesetzt sein muß. Es hat den Anschein, als wäre die H.T. selbst bei so großen Gitterstörungen noch beständig, während es die N.T. weniger zu sein scheint, so daß der Silicocarnotit der Thomasschlacke, der nicht aus dem Schmelzfluß entsteht, ein anderes Kristallgitter aufweist. Hierüber werden erst weitere Untersuchungen Aufschluß geben können.

Wenn in dem in der H.T. des Natrium–Calciumphosphats kristallisierenden Silicophosphat $9 \text{ CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{ SiO}_2 = \text{Ca}_9\text{Si}_3\text{P}_2\text{O}_{20}$ das Silicium durch Schwefel ersetzt wird, so entsteht nach dem durch den Wertigkeitswechsel bedingten Austausch von Calcium gegen Natrium ein Stoff der Zusammensetzung $\text{Na}_8\text{Ca}_3\text{P}_2\text{S}_3\text{O}_{20}$ (Nr. 8). Der gemäß Tabelle 2 aus den Komponenten synthetisierte Stoff kristallisiert ebenfalls entsprechend Abb. 8 Diagramm *h*) in der H.T. Wird nunmehr in dem Stoff 8 auch noch der Phosphor durch Schwefel ersetzt und wiederum entsprechend Calcium durch Natrium, so entsteht eine Mischverbindung der Formel $\text{Na}_8\text{CaS}_5\text{O}_{20}$ (Nr. 9), die, wie Abb. 8 zeigt, wiederum in der H.T. kristallisiert. Dieses Natrium–Calciumsulfat ist von H. MÜLLER und Mitarbeitern¹⁾ im System Na_2SO_4 – CaSO_4 als einzige Verbindung zwischen diesen beiden Komponenten aufgefunden und als hexagonal kristallisierend beschrieben worden.

Vergleicht man die Formeln $\text{Na}_8\text{CaS}_5\text{O}_{20}$ und $\text{Ca}_9\text{P}_2\text{Si}_3\text{O}_{20}$, so findet man, daß jeweils 9 Metallstellen und 5 Nichtmetallstellen vorhanden sind. Es ergibt sich also eine vollkommene Analogie zwischen einem Silicophosphat und einem Sulfat, wobei wiederum zum Wertigkeitsausgleich an Stelle des zweiwertigen Calciums das einwertige Natrium getreten ist. Es liegen also die vollkommen gleichen Verhältnisse vor, wie sie von R. KLEMENT beim Apatit und Sulfatapatit (vgl. S. 236) gefunden worden sind. Es ist demnach möglich, die für die Phosphate gültigen Strukturen vollständig aufrechtzuerhalten, wenn der Phosphor ganz oder teilweise durch Schwefel ersetzt wird. Bemerkenswert ist überdies, daß die Hochtemperaturstrukturen sowohl des Silicophosphates $\text{Ca}_9\text{P}_2\text{Si}_3\text{O}_{20}$ und des Sulfats $\text{Na}_8\text{CaS}_5\text{O}_{20}$ weitgehend analog sind der des Natrium–Calciumphosphats, obwohl Leerstellen im Gitter auftreten. Allerdings ist die Verteilung der Intensitäten infolge der verschiedenen Ionen etwas verschieden.

¹⁾ H. MÜLLER u. Mitarb., Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Beil. Bd. 30 (1914), 1.

Es ist auch in Analogie zu dem Silicophosphat Nr. 2 (Zusammensetzung des Silicocarnotits) durch Ersatz des Siliciums und Phosphors durch Schwefel ein Stoff der Zusammensetzung $\text{Na}_4\text{CaS}_3\text{O}_{12}$ (Nr. 6) erschmolzen worden, der ebenfalls in der H.T. kristallisiert und der auch als ein Natrium–Calciumsulfat im System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--CaSO}_4$ vorkommen sollte. In dieser Richtung unternommene Versuche zeigten aber in Bestätigung der Angaben von H. MÜLLER¹⁾, daß eine derartige Verbindung in diesem System nicht auftritt. Vielmehr scheidet ein Schmelzgemisch der Komponenten in dem für das Zustandekommen des Stoffes Nr. 6 erforderlichen Mischungsverhältnis beim Kristallisieren überschüssiges Calciumsulfat aus, sodaß wiederum die Verbindung Nr. 9 entsteht, entsprechend der Gleichung:



Es läßt sich also ein dem Silicocarnotit entsprechender „Sulfo-carnotit“ nicht erhalten, sondern es entsteht das dem Silicophosphat $\text{Ca}_9\text{P}_2\text{Si}_3\text{O}_{20}$ entsprechende Sulfoanalogon. Auf Folgerungen aus dieser Beobachtung wird in einer späteren Arbeit eingegangen werden.

Es verdient noch auf die Verbindung Nr. 7 besonders hinzuweisen, die das Sulfoanalogon der von G. NAGELSCHMITT²⁾ aufgestellten Silico–Phosphatformel $7 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{SiO}_2$ darstellt. Auch die Verbindung 7 kristallisiert in der H.T.

Über die Stoffe Nr. 3, 4 und 5 ist nichts Besonderes zu sagen. Ihre Entstehung durch isomorphen Ersatz ergibt sich aus obiger Zusammenstellung. Die Verbindung Nr. 1 ist aufzufassen als ein Natrium–Calciumphosphat mit einem Überschuß an Calcium und einem Unterschluß an Natrium, wobei aber trotzdem noch nicht alle Metallstellen besetzt sind.

Es folgt also aus all diesen Versuchen, daß wie bei den Apatiten auch in der H.T. des Natrium–Calciumphosphats ein weitgehender isomorpher Austausch der Bauelemente ohne Änderung des Gitters möglich ist, selbst wenn Störungen des Gitters durch Leerstellen hervorgerufen werden. Es ist in der vorliegenden Arbeit allerdings nur die H.T. untersucht worden, jedoch besteht wohl kaum ein Zweifel, daß auch die N.T. zum isomorphen Ersatz geeignet ist. Hierüber werden Untersuchungen durchgeführt werden.

¹⁾ H. MÜLLER u. Mitarb., Neues Jb. Mineral., Geol. Päläont., Beil. Bd. 30 (1914), 1.

²⁾ G. NAGELSCHMITT, Chem. Soc. 1937, I, 866.

Es ergibt sich ferner aus der großen Ähnlichkeit der Gitterstruktur der Mischverbindungen mit Leerstellen, daß die Aufstellung starrer Formeln für die Silicophosphate oder die Feststellung der genauen chemischen Zusammensetzung der erhaltenen Kristallisationen von Silicophosphaten¹⁾ keine Bedeutung hat. Es handelt sich hier offenbar um ein großes Homogenitätsgebiet im System $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$, innerhalb dessen viele Phasen wechselnder Zusammensetzung auftreten können. Alle diese Phasen lassen sich aber auf einen einfachen Gittertyp zurückführen, nämlich auf die H.T. des Natrium-Calciumphosphats, wobei nur infolge isomorphen Ersatzes des Phosphors durch Silicium und des dadurch notwendigen Austausches des Natriums durch Calcium Fehlstellen im Gitter auftreten können. Das gleiche gilt für den Ersatz des Phosphors durch Schwefel. Die meisten Patentschriften über die Herstellung von Glühphosphaten, wie z. B. vom „Rhenaniaphosphat“ schreiben für die Mischung von Phosphat und Kieselsäure solche Mengen vor, daß das über die Verbindung NaCaPO_4 hinausgehende Calciumoxyd als Calciumsilikat gebunden wird. Aus den vorliegenden Untersuchungen geht hervor, daß Calciumsilikat nicht neben Natriumcalciumphosphat vorliegt, sondern daß Mischkristallbildung eintritt, wobei jedoch nach den bisher bekannten Strukturuntersuchungen über diese Glühphosphate die N.T. des Natrium-Calciumphosphats auftritt. Es besteht aber kein Zweifel, daß die Bedingungen des isomorphen Ersatzes für diese Form die analogen sind, wie für die hier untersuchte H.T. So erscheint es nicht ausgeschlossen, daß die hier mitgeteilten Untersuchungen, die weiter auszubauen sind, das umfangreiche Gebiet der technischen Glühphosphate in weitgehendem Maße werden aufklären können.

Zusammenfassung

1. Es wurden die dem Natrium-Calcium- und Kalium-Calciumphosphat analogen Verbindungen des Strontiums und Bariums dargestellt. Diese treten z. T. in zwei Formen, einer Nieder- und einer Hochtemperaturform auf, die mit den entsprechenden Formen der Calciumverbindungen bis zu einem gewissen Grade übereinstimmen. Dies gilt besonders für die H.T. Weitere Untersuchungen werden die Beziehungen zwischen den einzelnen Alkali-Erdalkaliphosphaten aufzuklären haben.

2. Im Natrium-Calciumphosphat läßt sich der Phosphor leicht durch Silicium und Schwefel ersetzen unter Beibehaltung der Struktur.

¹⁾ A. SCHLEEDE, Angew. Chem. 53 (1940), 65.

Bevorzugt bildet sich in diesen Mischverbindungen die Höchsttemperaturform des Natrium–Calciumphosphates.

3. Dieser isomorphe Ersatz des Phosphors ist im Kalium–Calciumphosphat nicht in allen Verhältnissen ohne Änderung der Gitterstruktur durchführbar.

4. Die Struktur des Natrium–Calciumphosphats bleibt auch dann noch erhalten, wenn nicht mehr alle Metallstellen im Gitter besetzt sind. Die Untersuchungen erstreckten sich hierbei auf Natrium–Calcium–silicophosphate, -silico–sulfophosphate und -sulfophosphate. Bei der schon früher beschriebenen Verbindung $\text{Na}_8\text{CaS}_5\text{O}_{20}$ wurde festgestellt, daß ebenfalls die H. T. des Natrium–Calciumphosphats vorliegt. Damit zeigen sich wieder wie im Falle des Apatits die weitgehenden Möglichkeiten des isomorphen Ersatzes in den Phosphaten.

5. Durch die nahen Beziehungen, die das Natrium–Calciumsulfat $\text{Na}_8\text{CaS}_5\text{O}_{20}$ zu Calciumsilicophosphaten besitzt, eröffnet sich die Möglichkeit, diese technisch und wissenschaftlich gleich wichtigen Stoffe unter neuen Gesichtspunkten zu untersuchen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei bestens gedankt für die Beschaffung der Röntgenapparatur.

Frankfurt a. M., *Institut für anorganische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. August 1940.

Bemerkung zu den Dampfdruck- und Dampfdichte-Messungen an Gallium(III)-Chlorid

VON WERNER FISCHER und OTTO JÜBERMANN

LAUBENGAYER und SCHIRMER¹⁾ haben kürzlich unsere Messungen²⁾ am Gallium(III)-Chlorid wiederholt. Sie behaupten in diesem Zusammenhang, unsere Arbeit „stimme in einigen Punkten nicht mit den Berichten früherer Untersucher überein, der untersuchte Temperaturbereich sei nicht ausgedehnt genug, um alle erwünschte Auskunft zu geben, und die Auswertung der Daten sei unvollständig“. Diese Bemerkung ist geeignet, einen völlig falschen Eindruck von der Sachlage zu vermitteln. Es muß deshalb folgendes festgestellt werden:

1. Sowohl aus unserer Arbeit wie auch aus der Zusammenstellung bei den amerikanischen Autoren geht eindeutig hervor, daß unsere Ergebnisse mit anderen modernen Messungen, bemerkenswerterweise auch mit denen von LAUBENGAYER und SCHIRMER selbst, sehr befriedigend übereinstimmen (z. B. weichen die Werte für den Schmelzpunkt oder für Siedepunkte bei verschiedenen Drucken höchstens um $1 - 1\frac{1}{2}^{\circ}$ voneinander ab). Daß ältere oder mit primitiveren Mitteln ausgeführte Messungen von unseren Angaben stärker abweichen, kann man aber nicht uns zur Last legen.

2. Bezüglich des untersuchten Temperaturbereichs müssen wir Dampfdruck- und Dampfdichte-Messungen getrennt besprechen. Wir haben die Dampfdrucke von 68 bis 199°C, LAUBENGAYER und SCHIRMER haben sie von 50 bis 201°C gemessen. Diese um 18° nach tieferen Temperaturen hin ausgedehnten Messungen erlauben es den letzteren Autoren, aus den Meßpunkten bis zum Schmelzpunkt (78°) die Subli-

¹⁾ A. W. LAUBENGAYER u. F. B. SCHIRMER, J. Amer. chem. Soc. **62** (1940) 1578.

²⁾ W. FISCHER u. O. JÜBERMANN, Z. anorg. allg. Chem. **227** (1936), 227.

mationswärme abzuleiten. Das ist der einzige Fortschritt gegenüber unserer Arbeit. Jedoch ist es keinesfalls zulässig, die aus 6 Messungen kleiner und deshalb relativ unsicherer Drucke in einem Temperaturgebiet von nur 25° abgeleitete Sublimationswärme dreiziffrig mit 17,0 kcal/Mol anzugeben, während eine einfache Fehlerdiskussion zeigt, daß diese Größe mit einer Unsicherheit von 1–2 kcal/Mol behaftet ist. Dieser Einwand gilt in verstärktem Maße für die Schmelzwärme, die von den genannten Autoren aus der Differenz von Sublimations- und Verdampfungswärme zu 5,2 kcal/Mol abgeleitet wurde, tatsächlich aber um mindestens $\pm 40\%$ ihres Wertes unsicher ist.

Von den Dampfdichtemessungen, die LAUBENGAYER und SCHIRMER zahlenmäßig wiedergeben, sind nur drei außerhalb, und zwar unterhalb des von uns untersuchten Temperaturgebietes ausgeführt. Diese 3 Messungen sind aber, wie unter 3. begründet wird, sicher anfechtbar. Weitere, im einzelnen nicht mitgeteilte Messungen bei noch tieferen Temperaturen sollen kein Anzeichen für eine über das dimere Ga_2Cl_6 hinausgehende Assoziation ergeben haben. Diese Behauptung hat wenig Wert, solange die Autoren keine Zahlenwerte, vor allem auch für die Größe des Druckes, angeben.

3. Inwiefern unsere Messungen unvollständig ausgewertet sein sollen, ist nicht ersichtlich, da auch LAUBENGAYER und SCHIRMER in dieser Hinsicht nicht über unsere Maßnahmen hinausgehen. Es sei denn, daß sie unter vollständigerer Auswertung ihren Hinweis darauf verstehen, daß die Kurve für die Konstanten des Dimerisationsgleichgewichtes, wenn man sie logarithmisch gegen die reziproke Temperatur aufträgt, schwach gekrümmt ist, und daß man daraus auf einen Unterschied der spezifischen Wärmen von monomerem und dimerem Galliumchlorid schließen könne. Dazu ist festzustellen, daß auch uns die Krümmung jener Kurve durchaus aufgefallen ist (a. a. O. S. 232), daß wir aber — vielleicht in Unterschätzung unserer Meßgenauigkeit — nicht sicher behaupten wollten, daß die Abweichung von der Geradlinigkeit die Fehlergrenze überschreite. Bemerkenswert erscheint uns, daß auch die amerikanischen Autoren diese Verhältnisse nicht zahlenmäßig auswerten; sie haben vermutlich bei einem diesbezüglichen Versuch bemerkt, daß ihre bereits oben erwähnten 3 Messungen bei den tiefsten Temperaturen (177 bis 232°C) nämlich eine viel stärkere Krümmung der Kurve ergeben als die Messungen bei höheren Temperaturen. Das würde zu einer

unmöglich großen Differenz der spezifischen Wärme und zu einer ebensolchen Temperaturabhängigkeit dieser Größen führen. Die Messungen bei tiefen Temperaturen müssen also durch einen Fehler entstellt sein, und zwar müssen die gefundenen Gleichgewichtskonstanten zu klein sein. In diesem Sinne wirken aber die Abweichungen von den idealen Gasgesetzen und die Adsorption an den Gefäßwänden, zwei Erscheinungen, die gerade bei tiefen Temperaturen und bei der ziemlich weit getriebenen Annäherung an den Sättigungszustand erheblich werden können. Diese Verhältnisse können aber auch bei etwas höherer Temperatur noch Fehler kleineren Ausmaßes hervorrufen, und deshalb halten wir trotz der guten Übereinstimmung der beiderseitigen Meßreihen die Durchkrümmung auch im Gebiet höherer Temperaturen noch nicht für sicher erwiesen.

Die Kritik, die LAUBENGAYER und SCHIRMER an unserer Arbeit üben, ist also sinngemäß unrichtig und irreführend.

Freiburg i. Br., *Anorganische Abteilung des chemischen Universitäts-Laboratoriums.*

Z. Zt. im Felde.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Oktober 1940.

Die Reaktion zwischen gebranntem Kaolin und Kalk in wäßriger Lösung. I.¹⁾

Die Aktivität des gebrannten Kaolins

Von W. STRÄTLING und H. ZUR STRASSEN

Mit 5 Abbildungen im Text

Das beim Brennen des Kaolins entstehende Entwässerungsprodukt, der „Metakaolin“²⁾, beansprucht außer für die Keramik auch für die chemische Industrie wegen seiner Reaktionsfähigkeit Interesse. Einerseits ist es die Säurelöslichkeit der Tonerde im Metakaolin, die zur Gewinnung von Aluminiumsalzen und reiner Tonerde ausgenutzt wird, andererseits das Vermögen, basische Stoffe, wie Calciumhydroxyd, zu binden, was den gebrannten Kaolin für die Herstellung von Mörtelstoffen (in Mischung mit gelöschtem Kalk oder mit Portlandzement) geeignet macht.

Die zuletzt genannte Eigenschaft des gebrannten Kaolins, die Fähigkeit zur Reaktion mit Kalk in wäßriger Lösung, bildet den Gegenstand der vorliegenden Arbeit, und zwar zunächst von dem praktischen Gesichtspunkt aus, diejenige Brenntemperatur zu ermitteln, bei der das Brennprodukt die höchste Reaktionsfähigkeit besitzt. Es wird sich zeigen, daß die Fragestellung nicht ganz eindeutig ist, und nur die Bestimmung des vollständigen Verlaufs der fortschreitenden Kalkaufnahme durch die verschiedenen Brennstufen für die Beantwortung geeignet ist, nicht aber die Methode BUDNIKOFF's³⁾, die Messung der Wärmetönung bei der Berührung mit Kalkwasser.

¹⁾ D 84, Auszug aus Teil I der Dr.-Ing.-Dissertation von W. STRÄTLING, Braunschweig 1938.

²⁾ Neueste Untersuchung über den Metakaolin: L. TSCHESCHWILI, W. BÜSSEM u. W. WEYL, Ber. dtsch. keram. Ges. 20 (1939), 249.

³⁾ P. P. BUDNIKOFF, Ber. dtsch. keram. Ges. 16 (1935), 349; Concrete, Cement Mill. Edit. 44 (1936), 35.

Die anschließende Frage nach den Reaktionsprodukten der Umsetzung führt auf allgemeinere Probleme der Gleichgewichtsbeziehungen von Bodenkörpern, die Kalk, Kieselsäure und Tonerde enthalten, und wird daher in einer gesonderten Arbeit¹⁾ behandelt.

Versuchsmaterial

Als Ausgangsmaterial für die Untersuchung diente Zettlitzer Kaolin Ia²⁾ der folgenden Zusammensetzung: SiO₂ 46,80%, Al₂O₃ 37,82%, Fe₂O₃ 0,70%, TiO₂ 0,25%, CaO 0,20%, MgO 0,23%, K₂O 0,76%, Na₂O 0,39%, SO₃ 0,05%, Glühverlust 1100° 13,07%, aus dem die Brennstufen durch 3ständiges Erhitzen auf die jeweilige Temperatur hergestellt wurden. Die Brennprodukte wurden auf die Änderung der mineralogischen und physikalischen Beschaffenheit untersucht (Tabelle 1).

Tabelle 1

Einige Eigenschaften der Brennstufen des Kaolins

	110°	400°	500°	600°	700°	800°	900°	1000°	1100°
Glühverlust in %									
	13,07	12,38	2,18	1,03	0,67	0,39	0,27	0,10	0,00
Unzersetzter Anteil in %									
	100	94,0	14,8	6,9	4,5	2,6	1,8	0,7	0
Mineralien (röntgenogr.)									
	Kaolin	Kaolin	Kaolin			(γ-Tonerde)	(γ-Tonerde)	γ-Tonerde	
	(Glimmer)	(Glimmer)	(Glimmer)	(Glimmer)	(Glimmer)	(Glimmer)	(Glimmer)	(Mullit)	Mullit
Korngrößen in μ (Sedimentation)									
< 30	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	98,1	99,1	97,4
< 10	97,5	93,4	73,0	82,6	81,4	80,7	80,1	79,0	77,7
< 5	87,5	79,4	63,5	64,1	61,7	60,9	56,4	55,7	51,6
< 3	76,7	60,1	41,8	38,9	36,9	32,0	26,8	24,9	22,5
< 2	65,2	43,1	18,5	15,6	16,5	12,7	11,3	9,1	7,9
< 1	48,4	17,1	4,5	2,1	3,9	1,3	0,0	0,8	1,4
< 0,5	23,4	4,3							
< 0,3	10,5								
Oberfläche in m ² /g									
	34,0	16,5	9,2	8,1	8,6	7,0	6,2	6,0	5,8

¹⁾ Vgl. folgenden Aufsatz.
²⁾ Bezogen von der Staatl. Porzellanmanufaktur, Berlin.

In der röntgenographischen Mineralanalyse stellt sich das Existenzgebiet des Metakaolins durch das Fehlen der Linien eines Hauptbestandteils zwischen 500 und 800° dar. Die Untersuchung bestätigt im wesentlichen die Angaben der Literatur. Es wurden jedoch bereits bei 800° einige schwache Interferenzen der γ -Tonerde beobachtet, während HYSLOP und ROOKSBY¹⁾ die Bildung dieser Verbindung erst bei 870° beschreiben.

Aus der Kornanalyse, deren Methodik und Auswertung an anderer Stelle²⁾ genauer beschrieben wird, geht hervor, daß das Material beim Brennen sintert und infolgedessen die Oberfläche schrumpft, besonders stark zwischen dem ungeglühten Kaolin und dem 500°-Produkt.

Der Reaktionsverlauf der Kalkbindung

Die Kaolinpräparate wurden bestimmte Zeiten mit gesättigtem Kalkwasser geschüttelt und der Umsatz durch analytische Bestimmung der Abnahme der Kalkkonzentration in der Lösung ermittelt. Die Versuchsausführung war folgende. Die Schüttelflaschen aus Glas der ersten hydrolytischen Klasse³⁾ waren als starkwandige Zentrifugiergefäße mit abgerundetem Boden und engem Hals ausgebildet. Zu der eingewogenen Probe wurden unter Abschluß der Luftkohlen-säure 120 cm³ gesättigtes Kalkwasser eingefüllt, so daß bei einem Fassungsraum von 150 cm³ eine energische Durchwirbelung des Flascheninhalts möglich war. Nach Beendigung des bei $20,0 \pm 0,2^\circ \text{C}$ durchgeführten Schüttelversuchs wurden die Reaktionsgefäße 3 Minuten mit maximal 2400 Touren/Min. zentrifugiert und von der klaren Lösung 100 cm³ zur Analyse abpipettiert.

Diese Methode führte zu gut reproduzierbaren Werten. Da es zunächst darauf ankam, die relative Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Brennstufen zu messen, konnte es in Kauf genommen werden, daß der Kalkgehalt der Lösung im Verlauf der Reaktion abnimmt und dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst.

Um den Einfluß der Kalkkonzentration zu übersehen, wurde das Mengenverhältnis Substanz:Kalkwasser verschiedentlich variiert:

- | | | | | |
|-------------------|----------------|-----------|--------------------------------|------------|
| 1. Versuchsreihe: | 2,5 g Substanz | auf | 120 cm ³ Kalkwasser | (Abb. 1) |
| 2. " | 0,7 g " | " " | 120 " | (" 2) |
| 3. " | 0,1 g " | " " | 120 " | (" 3) |

¹⁾ J. F. HYSLOP u. H. P. ROOKSBY, Trans. ceram. Soc. **27** (1927), 93; 299.

²⁾ H. ZUR STRASSEN u. W. STRÄTLING, Tonind.-Ztg. **64** (1940) 181, 199, 207.

³⁾ Resistenzglas der Firma Greiner & Friedrichs, Stützerbach (Thür.)

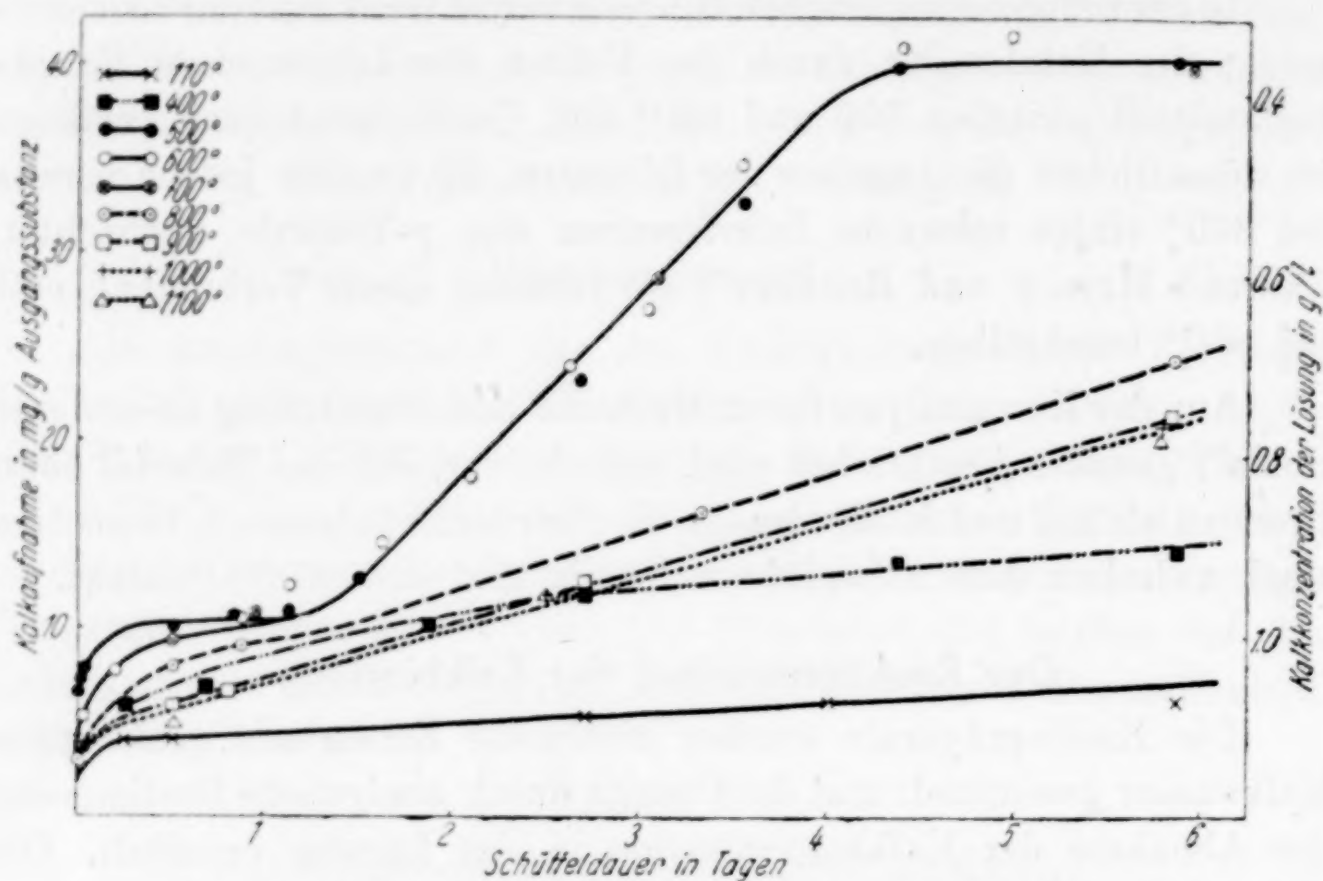


Abb. 1. Kalkaufnahme durch gebrannten Kaolin bei 20° C
Versuchsserie 1. 2,5 g Substanz, 120 cm³ Kalkwasser

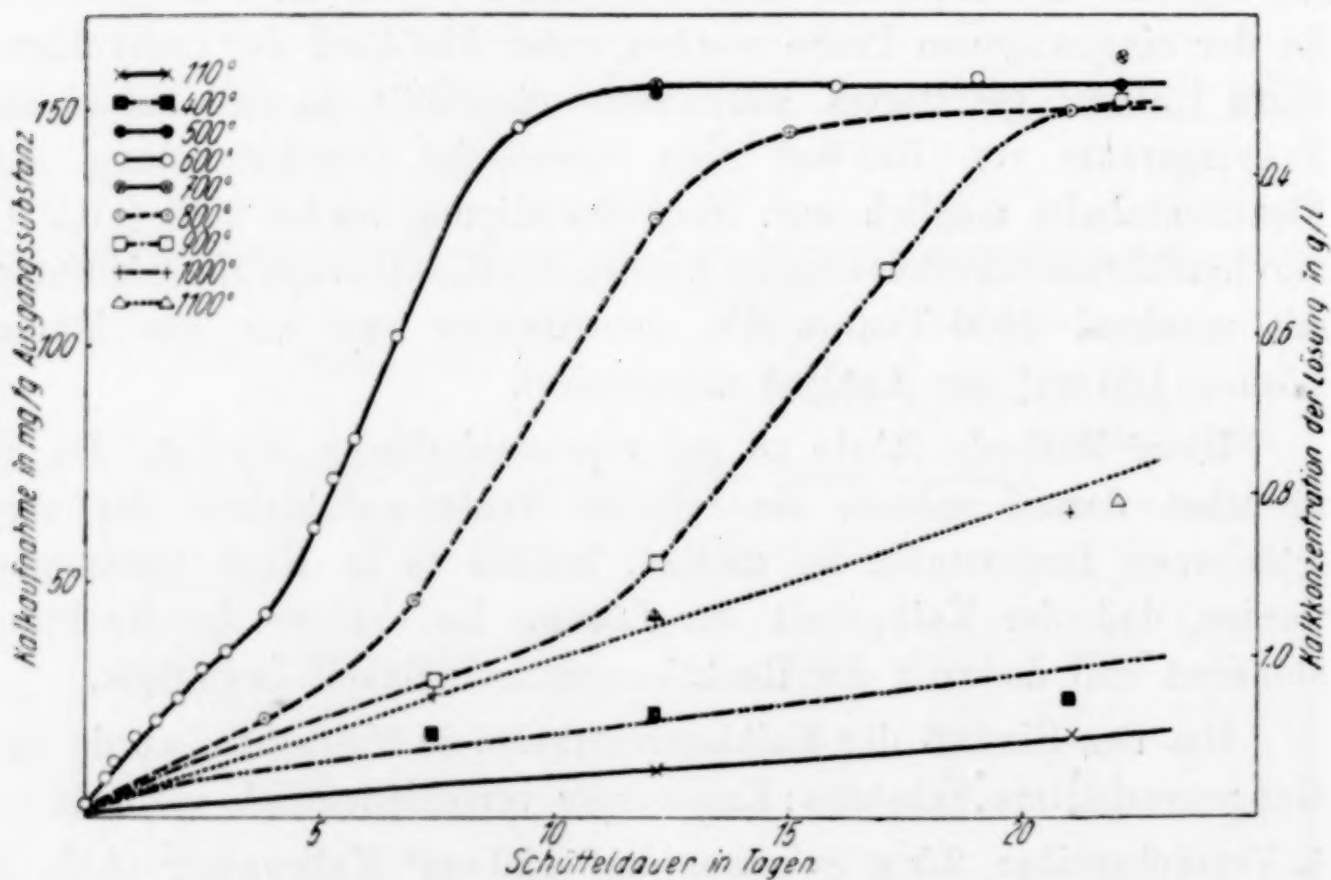


Abb. 2. Kalkaufnahme durch gebrannten Kaolin bei 20° C
Versuchsserie 2. 0,7 g Substanz, 120 cm³ Kalkwasser

Den vollständigsten Überblick über den Reaktionsverlauf gibt die 3. Versuchsreihe. Man sieht, daß die Reaktion ein sehr langsam verlaufender Prozeß ist, der bei den reaktionsfähigsten Produkten,

den Brennstufen 500—800°, im Verlauf von über einem Monat zur Bindung von etwa 3 CaO auf 1 Al₂O₃ · 2 SiO₂ führt.

Die Kalklösung ist bei diesen Versuchen nach der vollständigen Umsetzung noch etwa halb gesättigt. Bei den beiden anderen Versuchsreihen mit höherem Substanzgehalt kommt die Reaktion wegen der Verarmung der Lösung an Kalk vorzeitig zum Stillstand, in der Versuchsreihe 1 bei 0,35 g CaO/l und in der Versuchsreihe 2 bei 0,3 g CaO/l.

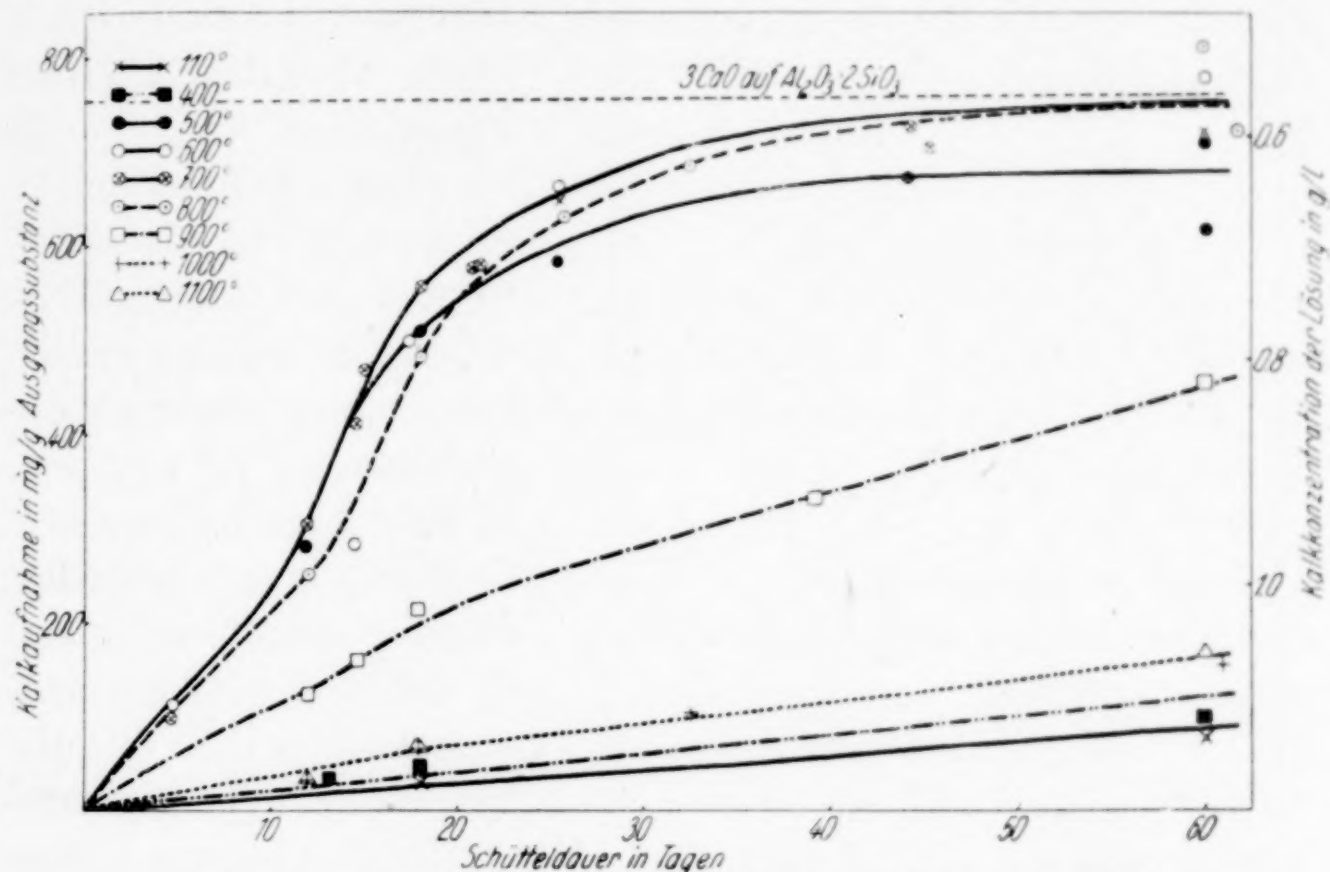


Abb. 3. Kalkaufnahme durch gebrannten Kaolin bei 20° C
Versuchsserie 3. 0,1 g Substanz, 120 cm³ Kalkwasser

Wir betrachten zunächst den allgemeinen Reaktionsverlauf bei den reaktionsfähigsten Brennstufen. Bei dem Vergleich der 3 Serien zeigt sich, daß — abgesehen vom Reaktionsende, bei dem die Umsetzungsgeschwindigkeit auf Null sinkt — 3 Stadien mit verschiedener Reaktionsgeschwindigkeit zu unterscheiden sind. Die verhältnismäßig starke Kalkaufnahme in den ersten Stunden, besonders deutlich bei der Versuchsreihe 1 erkennbar, kennzeichnet die zunächst einsetzende Kalk-Adsorption. Die weitere Kalkaufnahme ist ein Maß für die fortschreitende chemische Umsetzung des Kalks mit dem Bodenkörper. Auffällig ist, daß im Verlauf der chemischen Umsetzung bei sinkendem CaO-Gehalt der Lösung noch eine Reaktionsperiode mit erhöhter Umsetzungsgeschwindigkeit folgt. Der Beginn dieser Periode liegt in allen Versuchsserien etwa da, wo die Konzentration von 1 g CaO/l in der Lösung unterschritten wird. Eine Erklärung für diese Erscheinung kann noch nicht gegeben werden.

Was nun die relative Reaktionsgeschwindigkeit der verschiedenen Brennstufen anlangt, so erkennt man, daß die Brennstufen von 500—700° bei weitem die reaktionsfähigsten sind. Von 1 Tag Schütteldauer ab zeigen sie praktisch den gleichen Umsatz. Ein Unterschied ist nur in dem Adsorptionsstadium erkennbar, das nach den Daten der Versuchsserie 1 in Abb. 4 mit vertauschtem Parameter nochmals

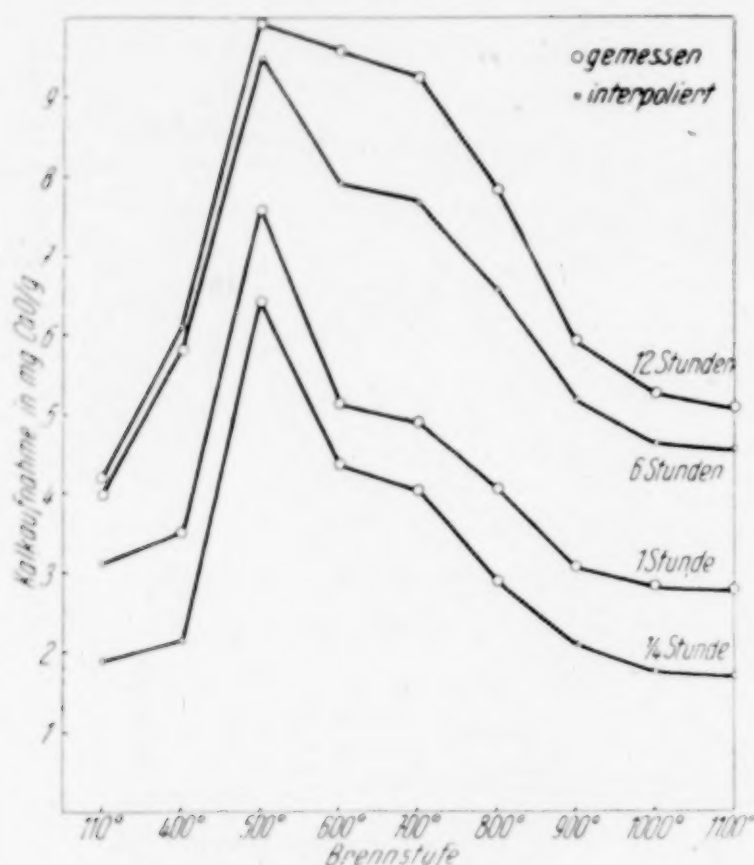


Abb. 4. Kalkaufnahme im Adsorptionsstadium. Versuchsserie 1

len, daß die endgültige Kalkaufnahme bei der 500°-Stufe kleiner ist als bei den anderen, vermutlich weil das Ausgangsprodukt noch 15% unzersetzten Kaolin enthält, der sich an der Reaktion nicht beteiligt.

Das auf 900° geblühte Produkt zeigt gegenüber den bisher betrachteten eine ganz wesentlich verringerte Reaktionsgeschwindigkeit, und die noch höher gebrannten Produkte einen weiteren starken Abfall. Der unzersetzte Kaolin ist gegen Kalkwasser fast indifferent.

Der thermische Effekt bei der Berührung mit Wasser und Kalkwasser

Eine ergänzende Beurteilung der Reaktionsfähigkeit des gebrannten Kaolins wird durch die Messung der bei Berührung mit Kalkwasser auftretenden Wärmetönung ermöglicht. Allerdings ist der zeitliche Maßstab der thermischen Messungen bei der Kleinheit des Effektes beschränkt. Die eingangs zitierten Beobachtungen BUDNIKOFFS

gesondert dargestellt ist. Hier erweist sich die 500°-Stufe als das aktivste Produkt.

Das 800°-Produkt zeigt sich in der Adsorption und in der Umsetzung anfänglich erheblich reaktionsträger als die niedrigeren Brennstufen, erreicht aber bei längerer Reaktionsdauer praktisch dieselbe Geschwindigkeit, so daß in der letzten Versuchsserie (Abb. 3) der Unterschied kaum zum Ausdruck kommt. Dagegen ist bei den langen Reaktionszeiten festzustellen,

erstrecken sich über wenige Stunden, können also nur das Adsorptionsgebiet erfassen. Außerdem ist zu berücksichtigen — was BUDNIKOFF nicht getan hat —, daß der thermische Effekt der Kalkadsorption überlagert wird von der bereits bei der Berührung mit reinem Wasser auftretenden „Benetzungswärme“.

Für die eigenen Untersuchungen stand ein Lösungskalorimeter zur Verfügung¹⁾, das Temperaturunterschiede von $1,2 \cdot 10^{-4}^{\circ}\text{C}$ abzu-
lesen gestattete. Für das Einbringen großer Substanzmengen (etwa 6 g), die für die kleinen Wärmeeffekte der Adsorptionswärme notwendig sind, mußte es entsprechend umgebaut werden.

Obwohl mit dem Lösungskalorimeter nur eine Beobachtungszeit von etwa einer Viertelstunde möglich ist, konnte der thermische Effekt bei der Berührung mit Kalkwasser und der parallel dazu stets gemessene Effekt bei der Berührung mit reinem Wasser gut bestimmt werden. Der Berührungseffekt äußerte sich in einem raschen und kräftigen Temperaturanstieg, der in wenigen Minuten beendet war. Anschließend fand noch eine weitere sehr kleine, aber stetige Wärmeentwicklung statt, größenordnungsmäßig pro Minute 1 % der gesamten vorher gemessenen Wärmetönung bei der Reaktion mit Kalkwasser, in reinem Wasser weniger. Dieser Nacheffekt blieb unberücksichtigt.

Die Messungen wurden mit dem ungeglühten Kaolin und den Brennstufen von 500—900° ausgeführt. Die folgende Tabelle 2 enthält die gemessenen Werte der Benetzungswärme und der Gesamtwärmetönung in Kalkwasser, sowie die eigentliche Adsorptionswärme als Differenz der Mittelwerte beider Effekte. Abb. 5a zeigt die Resultate in graphischer Darstellung.

Bei dem ungeglühten Kaolin sind die Wärmetönungen in Wasser und Kalkwasser fast gleich, so daß die Adsorptionswärme praktisch Null beträgt. Bei den Glühprodukten liegt die Wärmetönung in Kalkwasser wesentlich höher als die Benetzungswärme. Die Abstufung der Werte entspricht ungefähr der Höhe der Kalkadsorption (Abb. 4).

Auffällig ist, daß aus dem Gang der Benetzungswärmen keine besondere Aktivität des Metakaolins abzulesen ist, da der Wert für den ungeglühten Kaolin am höchsten liegt. Hier ist zu berücksichtigen, daß die Proben einen sehr verschiedenen Verteilungszustand besitzen, und unter sonst gleichen Bedingungen die Benetzungswärme der Oberfläche proportional ist. Die Oberfläche ist bereits aus der Kornanalyse berechnet (Tabelle 1). Da hierbei die Körner als Kugeln oder

¹⁾ Beschreibung des Kalorimeters: H. E. SCHWIETE u. A. PRANSCHKE, Zement **24** (1935), 593.

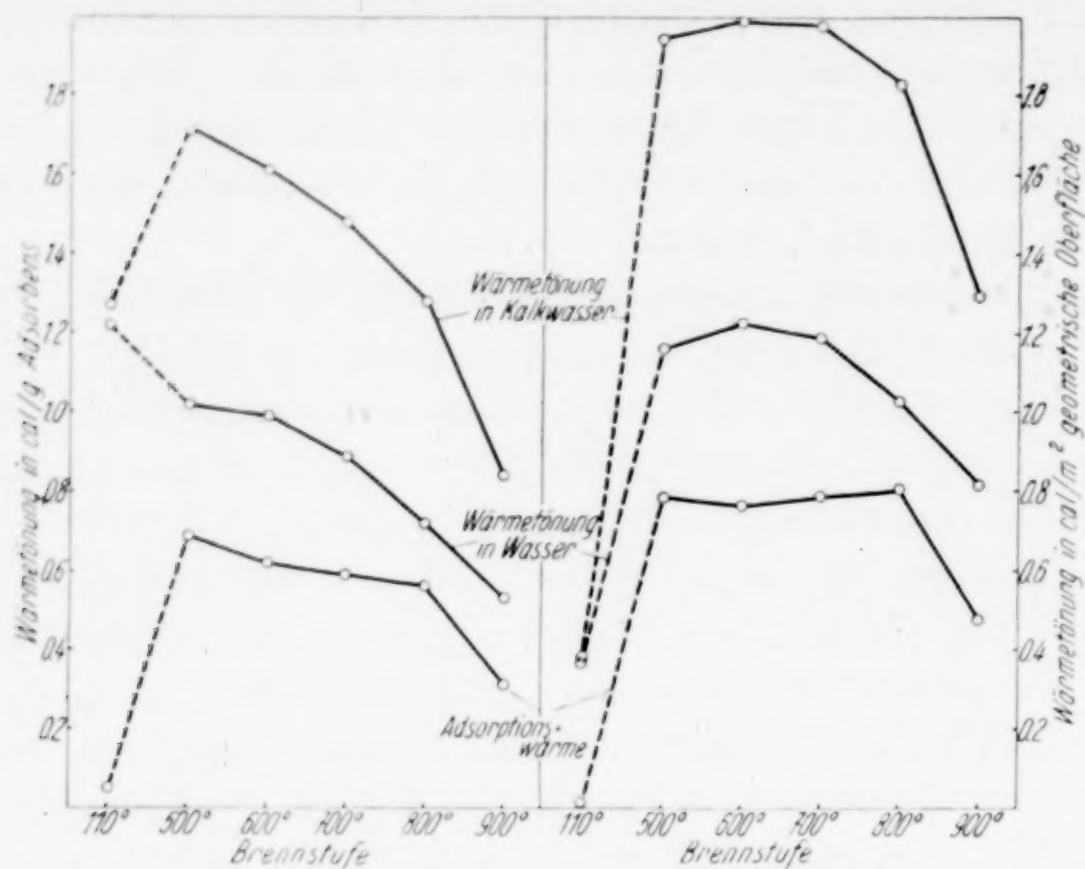


Abb. 5a

Abb. 5b

Wärmetönungen in Wasser und Kalkwasser, bezogen a) auf Gewicht und b) auf geometrische Oberfläche des gebrannten Kaolins

Tabelle 2

Wärmetönungen der Brennstufen des Kaolins in Wasser und Kalkwasser (cal/g Adsorbens)

110°		500°		600°		700°		800°		900°	
Ca(OH) ₂	H ₂ O	Ca(OH) ₂	H ₂ O	Ca(OH) ₂	H ₂ O	Ca(OH) ₂	H ₂ O	Ca(OH) ₂	H ₂ O	Ca(OH) ₂	H ₂ O
1,24	1,35	1,79	1,04	1,58	0,94	1,47	0,89	1,29	0,86	0,89	0,51
1,30	1,24	1,89	1,01	1,71	1,12	1,49	0,87	1,31	0,70	0,83	0,54
1,27	1,09	1,71	1,01	1,61	0,84	1,48	0,92	1,13	0,64	0,82	0,53
	1,07	1,71		1,56	1,06	1,48	0,88	1,25	0,79	0,84	
	1,15	1,58							0,66		
	1,32	1,58							0,72		
	1,29	1,78							0,70		
		1,61									
Mittelwert:											
1,27	1,22 ¹⁾	1,71	1,02	1,61	0,99	1,48	0,89	1,28	0,72	0,84	0,53
Adsorptionswärme:											
0,05		0,69		0,62		0,59		0,56		0,31	

¹⁾ M. ROSENOW (Diss. Hannover 1911) fand 0,99 cal/g.

von ebenen Flächen begrenzte Körper angenommen sind¹⁾, wird der so ermittelte Oberflächenwert als „geometrische“ Oberfläche bezeichnet.

Man kann nun den Einfluß des Verteilungszustandes dadurch eliminieren, daß man die Wärmetönungen in Wasser und Kalkwasser — die man als Maßstab für die „physikalische“ und die „chemische“ Oberfläche ansehen kann — nicht auf 1 g Substanz, sondern auf 1 m² geometrische Oberfläche bezieht (Abb. 5b). Diese Werte geben also ein Maß für die spezifische Rauheit und Adsorptionsfähigkeit der Kornoberfläche.

Bei dieser Darstellungsweise ist erkennbar, daß die hohe Benetzungswärme des ungeglühten Kaolins nur durch seine außerordentliche Feinheit bedingt ist; in der Rauheit der Oberfläche stehen die Brennstufen von 500—800°, die das Existenzgebiet des Metakaolins umfassen, ebenso wie im Adsorptionsvermögen an der Spitze. Der Abfall der Wärmetönungen innerhalb dieses Gebietes ist im wesentlichen durch die zunehmende Kornvergrößerung bedingt.

Auf die Frage nach dem „aktivsten“ Produkt sind nun nach verschiedenen Gesichtspunkten verschiedene Antworten zu erteilen. Der Adsorptionsfähigkeit nach steht infolge seiner Feinheit das 500°-Produkt an der Spitze; in bezug auf die eigentliche Umsetzungsgeschwindigkeit — die für die Verwendung als „Puzzolan“ bei der Herstellung von Mischzementen maßgeblich ist — sind die 500—700°-Stufen einander gleichwertig, in längeren Zeiträumen kommt auch die 800°-Stufe nahe; kommt es schließlich neben der Reaktionsfähigkeit auch auf maximalen Umsatz an, dann ist die 500°-Stufe schon wieder auszuschneiden, weil sie noch nicht vollständig aufgeschlossen ist (dieser Umstand ist für die Herauslösung der Tonerde durch Säuren wichtig).

Keinesfalls ist aber das 800°-Produkt als das aktivste zu bezeichnen, wie es BUDNIKOFF auf Grund seiner thermochemischen Messungen getan hat.

Zusammenfassung

An ungeglühtem und an auf 400—1100° vorgeglühtem Zettlitzer Kaolin wird der Verlauf der Kalkaufnahme beim Schütteln mit Kalkwasser bei 20° C untersucht. Es wird unterschieden ein Adsorptionsstadium, in dem die 500°-Brennstufe am aktivsten ist, und ein

¹⁾ H. ZUR STRASSEN u. W. STRÄTLING, Tonind.-Ztg. 64 (1940) 181.

Reaktionsstadium, in dem die Brennstufen von 500—700° einander gleichwertig sind. Die maximale Kalkaufnahme wird nach ungefähr 40 Tagen erreicht und liegt bei etwa 3 Mol CaO auf 1 Mol $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Ferner werden kalorimetrische Messungen der Benetzungswärme und der Adsorptionswärme in Kalkwasser ausgeführt, die mit der chemischen Untersuchung des Adsorptionsstadiums in Einklang stehen. Sie werden im Zusammenhang mit Oberflächenbestimmungen aus Kornanalysen näher diskutiert.

Wolfen (Kreis Bitterfeld) und Paderborn.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. September 1940.

Die Reaktion zwischen gebranntem Kaolin und Kalk in wäßriger Lösung. II.¹⁾

Die Reaktionsprodukte im Zusammenhang mit dem System Kalk–Kieselsäure–Tonerde–Wasser

Von H. ZUR STRASSEN und W. STRÄTLING

Mit 4 Abbildungen im Text

Über die bei der Einwirkung von Kalkwasser auf gebrannten Kaolin entstehenden Bodenkörper liegen nur auf flüchtige Versuche gestützte Angaben vor. Es soll sich um Calciumaluminathydrat [MALQUORI und SASSO²⁾], Calciumsilikathydrat [BUDNIKOFF³⁾, JUNG⁴⁾], Calciumalumosilikathydrat vom Zeolith-Typ [BUDNIKOFF⁵⁾] oder ein solches von der Zusammensetzung $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [REBUFFAT⁶⁾] handeln. Die in der vorangehenden Arbeit beschriebenen Schüttelversuche zeigen eine Kalkaufnahme von wenigstens 3CaO auf $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ an, was formal der Angabe REBUFFATS am nächsten steht. Die wirkliche Identifizierung des Bodenkörpers ist nur auf dem Umweg über ganz andersartige Reaktionen des Systems $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ möglich, wodurch interessante Einblicke in dieses für die Abbindereaktionen des Portlandzementes wichtigste System ermöglicht werden. Hierüber wird in der vorliegenden Arbeit berichtet.

¹⁾ D 84. Im wesentlichen Auszug aus Teil II der Dr.-Ing.-Dissertation von W. STRÄTLING, Braunschweig 1938. Teil I vgl. den vorhergehenden Aufsatz.

²⁾ G. MALQUORI u. F. SASSO, Ric. sci. Progr. tecn. Econ naz. **6** II (1935), 347.

³⁾ P. P. BUDNIKOFF, Ber. d. dtsh. keram. Ges. **16** (1935), 349.

⁴⁾ W. N. JUNG, Stroit. Mater. Nr. 8 (1935), 3 (russ.), zitiert nach REKASILIT, Dez. 1935, Nr. 2332.

⁵⁾ P. P. BUDNIKOFF, Concrete, Cement Mill. Edit. **44** (1936), 35.

⁶⁾ O. REBUFFAT, Gazz. chim. ital. **30** II (1900), 182.

Identifizierung des Reaktionsproduktes der Umsetzung zwischen Metakaolin und Kalkwasser

Die Reaktion des Metakaolins mit Kalkwasser ist mit einer Quellung des Bodenkörpers verbunden. Bei Reaktionsende nehmen die zarten, voluminösen, weißlichen Neubildungen ein Mehrfaches vom Volumen der Ausgangssubstanz ein. Die Bodenkörper wurden scharf abgesaugt, mit wenigen cm^3 CO_2 -freiem Wasser gewaschen und in einer Kreislauf-Trockenapparatur mit CO_2 -freier Luft getrocknet.

Das mikroskopische Bild gibt wegen der Kleinheit der Kristalle keine einwandfreien Aussagen. Die Hauptmenge des Bodenkörpers erscheint homogen als farblose, schuppige Blättchen, Brechungsindex $1.500-1.505$, optisch zweiachsig mit kleinem Achsenwinkel, wahrscheinlich optisch positiv. Es ist bemerkenswert, daß sich der gleiche Befund außer bei den vollständig durchreagierten Produkten (etwa 760 mg CaO/g Ausgangssubstanz) auch bei nur teilweise umgesetzten mit 160 mg CaO/g ergab; vermutlich wird durch das Eindringen des Kalkes in die Randzone der Körner die Homogenität vorgetäuscht, und der unzersetzte Kern läßt sich wegen der Kleinheit der Aggregate nicht erkennen.

Der im Ausgangsmaterial enthaltene Glimmer läßt sich noch nachweisen.

Im Röntgendiagramm (Abb. 1) zeigt sich ein charakteristisches Interferenzbild, das gleichfalls bei den teilweise und den vollständig umgesetzten Produkten dasselbe ist; nur treten die Linien des Glimmeranteils in den teilweise reagierten Produkten stärker hervor.

Das Röntgendiagramm läßt sich mit keiner bekannten Substanz identifizieren und ist daher einer neuen kristallinen Phase zuzuschreiben.

Zunächst wurde durch langdauernde Schüttelversuche die Grenze der Kalkbindung des Bodenkörpers festgestellt (Tabelle 1).

Die Versuche wurden mit festem Kalk im Überschuß ausgeführt, so daß die Reaktion bis zum Verbrauch des Kalkes im Bodenkörper in gesättigter Lösung verlief und erst dann die Lösung ungesättigt wurde. Die Werte der Tabelle 1a zeigen, daß die Reaktion bei 3 Mol Kalkaufnahme beendet und der Bodenkörper in gesättigter Kalklösung stabil zu sein scheint. Unter der Berück-



(Tabelle 1, Versuch 3)

Abb. 1. DEBYE-SCHERRER-Diagramm des Bodenkörpers der Reaktion Metakaolin-Kalk



Abb. 2
(Tabelle 2, Versuch III)

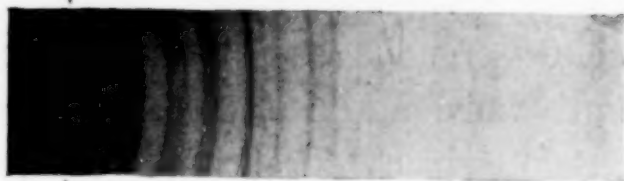


Abb. 3
(Tabelle 2, Versuch IV)

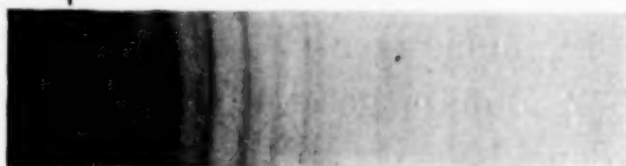


Abb. 4
(Tabelle 2, Versuch V)

DEBYE-SCHERRER-Diagramme der Bodenkörper der Reaktion Tricalciumaluminat-Kieselsol

Tabelle 1

Maximale Kalkaufnahme von Metakaolin

Nr.	Ansatz (Mengen in g; 120 cm ³ H ₂ O)			Schüttel- dauer Tage	Lösung mg CaO/100cm ³	Bodenkörper		
	Aus- gangs- produkt	CaO in Lösung	CaO fest			CaO : Al ₂ O ₃ : SiO ₂		
a) Ausgangsprodukt: Metakaolin 700°								
1	2,000	0,146	1,17	25	36,1	2,66	: 1	: 2 ber.
2	2,000	0,146	1,37	39	74,3	2,97	: 1	: 2 ber.
3	2,000	0,146	1,37	63	60,1	3,00	: 1	: 2 ber.
4	2,000	0,146	1,88	182	119,2	3,85 ¹⁾	: 1	: 2 ber.
b) Ausgangsprodukt: Bodenkörper von Versuch Nr. 3								
5	0,500	0,146	—	420	56,9	4,24	: 1	: 2,56 gef.

¹⁾ Einschließlich Ca(OH)₂. Nach Auszug mit Glycerin-Alkohol bleiben 3,55 CaO im Bodenkörper, nach 1maligem Auszug mit Wasser (60 Stunden bei 20°) 3,34 CaO.

sichtigung, daß der als Glimmer vorliegende Anteil nicht mit reagiert, ist für 100%iges $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ eine Kalkaufnahme von über 3, aber sicher nicht über 3,5 Mol CaO anzunehmen.

Die Röntgenuntersuchung bestätigte, daß auch bei sehr langer Reaktionszeit keine andersartigen Reaktionsprodukte auftreten, denn die Röntgendiagramme der Bodenkörper in Tabelle 1a waren identisch, nur daß in dem Bodenkörper 4 neben den Linien der Reaktionsproduktes auch die des Calciumhydroxydes auftraten. Von dem etwas abweichenden Resultat des Versuchs 5, Tabelle 1b, wird weiter unten die Rede sein.

Zur Aufklärung der Konstitution des Reaktionsproduktes erwiesen sich am aufschlußreichsten einige Versuche, bei denen als Ausgangsmaterial für synthetische Versuche wasserfreies Tricalciumaluminat und Kieselsol verwandt wurden. Auf das Tricalciumaluminat wurde unter dauerndem Schütteln CO_2 -freies Wasser gegeben, dann Kieselsol hinzugefügt und die Flasche sofort in die Schüttelapparatur übergeführt. Nach $1\frac{1}{2}$ monatiger Reaktion wurde fester Kalk nachgegeben und weitere 2 Monate geschüttelt. Zur Synthese von Calciumsilikathydrat wurden 10%iges Kieselsol, gesättigtes Kalkwasser und fester Kalk zusammengegeben. Die Ansätze und Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

Bei der Einwirkung von Kalk auf Kieselsol bildet sich ein Bodenkörper, dessen Zusammensetzung nahe an $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ liegt, und dessen Röntgendiagramm (Tabelle 3. Vers. 7c) identisch mit demjenigen ist, das CHASSEVENT¹⁾ durch die gleiche Reaktion bei Bodenkörpern variabler Zusammensetzung mit mindestens 1 CaO auf 1 SiO_2 erhalten hat. Nach den Gleichgewichtsuntersuchungen von BESSEY²⁾ ist anzunehmen, daß es sich um eine Mischkristallreihe zwischen $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ und $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ handelt. Das in unseren Versuchen erhaltene Produkt wird als Tricalciumdisilikathydrat bezeichnet.

In den Röntgendiagrammen der Bodenkörper III, IV und V (Abb. 2—4) findet sich dasselbe Liniensystem des Tricalciumdisilikathydrates in steigender Intensität von III bis V, und außerdem ein zweites Liniensystem. Der Vergleich mit dem Diagramm des Um-

¹⁾ L. CHASSEVENT, Compt. rend. 199 (1934), 673.

²⁾ G. E. BESSEY, Proceedings of the Symposium on the Chemistry of Cements, Stockholm 1938, 178.

Tabelle 2

Synthetische Versuche mit Tricalciumaluminat und Kieselol in wäßriger Lösung bei 20° C

a) Ansätze. Mengen in m/mol; 120 cm ³ H ₂ O						
Nr.	C ₃ A	SiO ₂	CaO	Bruttoverhältnis		
III	8/15	8/15	8/5	24 CaO : 4 Al ₂ O ₃ : 4 SiO ₂		
IV	2/5	4/5	2	24 CaO : 3 Al ₂ O ₃ : 6 SiO ₂		
V	4/15	16/15	12/5	24 CaO : 2 Al ₂ O ₃ : 8 SiO ₂		
7 a—c	0	8/5	16/5	24 CaO : 0 Al ₂ O ₃ : 12 SiO ₂		
b) Versuchsergebnisse						
Nr.	Schüttel- dauer Tage	mg in 100 cm ³ Lösung			Bodenkörper	
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	CaO : Al ₂ O ₃ : SiO ₂	Röntgenogr. Bef.
III	46 + 51	0,4	1,1	80,2	2,78 : 1 : 1	Quatern. Phase, wenig 3 CaO · 2 SiO ₂ · aq, unzersetztes 3 CaO · Al ₂ O ₃
IV	46 + 51	0,3	0,7	71,6	4,17 : 1 : 2	Quatern. Phase, 3 CaO · 2 SiO ₂ · aq, unzersetztes 3 CaO · Al ₂ O ₃
V	46 + 51	0,3	0,8	59,4	7,2 : 1 : 4	3 CaO · 2 SiO ₂ · aq, wenig quatern. Phase
7 a	28	0,7	0,7	45,0	2,80 : 2	3 CaO · 2 SiO ₂ · aq
7 b	63	0,3	0,6	43,6	2,83 : 2	3 CaO · 2 SiO ₂ · aq
7 c	100	0,3	0,5	38,0	2,99 : 2	3 CaO · 2 SiO ₂ · aq

setzungsproduktes zwischen Kaolin und Kalk zeigt, daß dieses die gleichen beiden Liniensysteme enthält, und zwar in einem ähnlichen Intensitätsverhältnis wie der Bodenkörper IV.

Daraus ergibt sich, daß das Reaktionsprodukt zwischen Kaolin und Kalk aus wenigstens zwei Verbindungen besteht, von denen die eine als Tricalciumdisilikathydrat identifiziert ist.

Das Vorhandensein des Tricalciumdisilikathydrates wird bestätigt durch das Verhalten der Substanz beim Erhitzen. Nach dem Erhitzen auf 250° sind die Linien der zweiten Komponente verschwunden, und das Röntgendiagramm ist identisch mit dem des Tricalciumdisilikathydrates.

Auch das Ergebnis des Versuchs 5, Tabelle 1b, stimmt mit dieser Deutung überein. In diesem Versuch ist ein Bodenkörper,

Tabelle 3

Röntgendiagramme der Bodenkörper der Reaktionen Metakaolin-Kalk und Tricalciumaluminat-Kalk-Kieselsol
Cu-K_a-Strahlung. Durchmesser der Debye-Scherrer-Kammer 57,3 mm

Versuch 3 Tabelle 1 (Abb. 1)			Versuch III Tabelle 2 (Abb. 2)			Versuch IV Tabelle 2 (Abb. 3)			Versuch V Tabelle 2 (Abb. 4)			Versuch 7c Tabelle 2		
2p	Int.	Phase	2p	Int.	Phase	2p	Int.	Phase	2p	Int.	Phase	2p	Int.	Phase
21,3	s. st.	Q	18,2	s.	Q	21,6	s. st.	Q	21,6	m	Q	29,6	s. st.	S
26,5	s. s.	Gl	21,3	s. st.		29,6	st.	S	29,6	s. st.	S			
29,4	st.	Q	29,6	m.	Q	31,4	st.	Q	31,9	s.	Q + S	32,3	m.	S
31,4	st.		31,2	st.					34,7	s. s.	A			
34,5	s.	Gl	34,6	m.	A	34,5	m. st.	A	36,4	s. s.	Q			
36,2	st.	Q	36,1	st.	Q	36,3	m. st.	Q	38,1	s.	Q			
38,1	st.	Q	38,1	st.	Q	38,1	st.	Q	diffus.					
42,8	m.	Q	42,8	m.	Q	43,0	m.	Q	48,4	s. s.	A			
45,4	m.	Q	45,2	m.	Q	45,4	m.	Q	50,4	m. st.	S	50,4	st.	S
48,3	s.	S	48,4	m.	A	48,4	m.	A	55,8	m. st.	Q + S	55,7	m.	S
50,1	m.	Q + S	50,1	m.	Q + S	50,3	m.	Q + S	57,9	s. s.	Q			
55,5	st.	Q	55,6	st.	Q	55,8	st.	Q	60,8	s. s.	Q + S	61,1	s.	S
57,6	s. s.	Q	57,9	s.	Q + A	57,9	s. s.	Q + A	65,4	s. s.	Q	67,0	m.	S
60,2	s.	Q	60,2	s.	Q	60,3	s.	Q	69,6	s. s.	Q			
65,0	m.	Q	65,3	m.	Q	65,3	m.	Q						
69,4	s.	Q	69,4	s.	Q	69,4	s.	Q						
76	s. s.	Q	71,2	s. s.	Q	71,1	s. s.	Q						
			76,4	s. s.	Q	76,3	s. s.	Q						
88	s. s.	S	85,2	s. s.	S	85,4	s. s.	S				81,5	s. s.	S
90,3	s.	Q	88	s. s.	Q	88	s. s.	Q	88,2	s.	S	88,0	s.	S
92	s. s.	S	90,3	s.	Q	90,7	s.	Q	90,7	s. s.	Q			
94,3	s.	Q	92,5	s. s.	S	92,4	s. s.	S	92,4	s. s.	S	92,0	s.	S
			94,9	s.	Q	94,9	s.	Q	95,0	s. s.	Q			

Zahlreiche weitere sehr schwache Linien bis 2p = 150

S = 3CaO · 2SiO₂ · aq, Q = quaternäre Phase, Gl = Glimmer, A = unersetztes 3CaO · Al₂O₃

der bereits 3 Mol CaO aufgenommen hatte, weitere 14 Monate mit gesättigtem Kalkwasser behandelt worden. Bei dieser extrem langen Schütteldauer hat die Kalklösung SiO_2 aus dem Glas aufgenommen und unter Bildung von $3 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ an den Bodenkörper abgegeben. Infolge der verhältnismäßig kleinen Substanzeinwaage ist dadurch die Zusammensetzung des Bodenkörpers merklich verändert worden. Das Röntgendiagramm zeigt die gleiche Linienfolge, aber die Hauptlinie 29,6 des $3 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ in stärkerer Intensität.

Über die Zusammensetzung der zweiten Komponente sind nur indirekte Aussagen zu machen. Ein reines Calciumaluminathydrat kann es nicht sein, weil diese Phase rechnerisch nur $\frac{1}{2}$ —1 CaO auf 1 Al_2O_3 enthalten würde. Es muß sich also um einen quaternären Bodenkörper handeln. Wahrscheinlich würde der Ansatz III mit dem Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ bei vollständigem Umsatz zu dem reinen Produkt geführt haben. Da aber noch unzersetztes Tricalciumaluminat nachzuweisen ist, hat die hierdurch freigebliebene Kieselsäure $3 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ gebildet.

Der hiernach zu berechnende CaO-Gehalt des Bodenkörpers ergibt aus dem gleichen Grunde einen zu hohen Wert. Es folgt — wenn man für die über das Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ hinausgehende SiO_2 -Menge die Bildung von $3 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ rechnet — aus Versuch III 2,78 CaO, aus IV 2,67 CaO auf $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

Aus den Daten der Versuche über maximale Kalkbindung des Metakaolins (Tabelle 1) ergeben sich unter der gleichen Voraussetzung Werte $> 1,5 \text{ CaO}$ und $\leq 2 \text{ CaO}$ auf $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

Unter dem Vorbehalt der indirekten Beweisführung läßt sich also für die quaternäre Verbindung die Formel $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ annehmen.

Ein anderer Weg für die Reindarstellung der Substanz und damit die Sicherstellung der Formel hat sich nicht finden lassen.

Es wurde versucht, synthetischen Gehlenit $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ durch Schütteln mit Wasser in das Hydrat überzuführen, da nach ELSNER VON GRONOW und SCHWIETE¹⁾ der Gehlenit bei längerer Reaktion hydraulische Eigenschaften zeigen sollte; er erwies sich aber nach $\frac{3}{4}$ jähriger Schütteldauer als vollständig unzersetzt.

Auch Hydrothermalsynthesen mit Calciumaluminat und Kieselsol als Ausgangsprodukt hatten keinen Erfolg. Hierbei entstand stets

¹⁾ H. ELSNER VON GRONOW u. H. E. SCHWIETE, Z. anorg. allg. Chem. **216** (1933), 185.

Tricalciumaluminat-Hexahydrat. Schließlich stellte sich heraus, daß auch die Reaktion zwischen Metakaolin und Kalk bei Dampfbehandlung nicht zu der quaternären Verbindung, sondern zu Tricalciumaluminat-Hexahydrat führt, mithin die quaternäre Verbindung unter hydrothermalen Bedingungen gar nicht beständig ist.

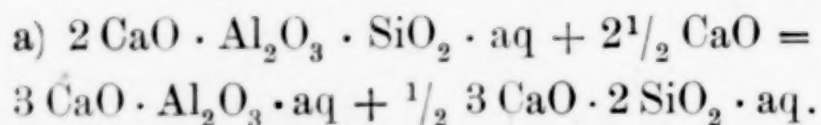
Die Umsetzung zwischen Kalksilikaten und Kalkaluminaten in wäßriger Lösung

Als Ausgangspunkt für die weiteren Überlegungen nehmen wir das Ergebnis des vorhergehenden Abschnitts, daß das bei der Einwirkung von Kalk auf Metakaolin entstehende Calciumalumosilikathydrat in gesättigter Kalklösung keinen Kalk mehr aufnimmt.

Wir kennen nun als Bodenkörper in kalkreichen Lösungen Tri- und Tetracalciumaluminathydrate sowie Dicalciumsilikat- und Tricalciumdisilikathydrat. Ohne auf die schwierigen Gleichgewichtsbeziehungen in diesen Systemen näher einzugehen¹⁾, genügt für unsere Betrachtung die Feststellung, daß die in halb bis vollständig gesättigten Kalklösungen bei Zimmertemperatur beständigen Aluminatphasen wenigstens 3 CaO auf 1 Al₂O₃ und die Silikatphasen wenigstens 3 CaO auf 2 SiO₂ enthalten.

Hält man diese aus den reinen Aluminat- bzw. Silikatsystemen erhaltenen Beziehungen mit unserem Ergebnis der Bildung eines quaternären Bodenkörpers bei der Einwirkung von Kalk auf Kaolin zusammen, dann ergibt sich folgende Alternative:

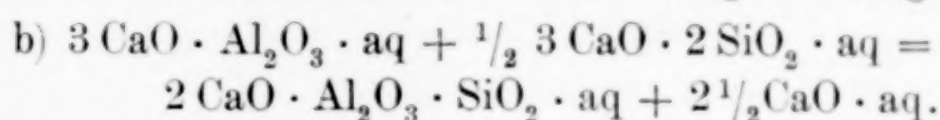
Entweder sind die kalkreichen Aluminate und Silikate auch in Berührung miteinander stabile Bodenkörper: Dann dürfte die quaternäre Phase nur metastabil sein und müßte durch weitere Kalkaufnahme in die Aluminate und Silikate übergeführt werden:



Oder, — was nach den vorausgegangenen Versuchen wahrscheinlicher ist — die quaternäre Verbindung ist tatsächlich in kalkreicher Lösung stabil: Dann müßten die kalkreichen Aluminate und Silikate nebeneinander instabil sein und sich unter Kalk-

¹⁾ Bezügl. der Literatur vgl. die angeführte Dissertation und G. E. BESSEY, Proceedings of the Symposium on the Chemistry of Cements, Stockholm 1938, 178.

abspaltung in das stabile Alumosilikat verwandeln. Die Formulierung des Reaktionsverlaufs ist die Umkehrung des obigen:



Zur Prüfung der Alternative b) wurde eine Reihe von Versuchsserien angesetzt, bei denen Calciumsilikate und -aluminate miteinander umgesetzt wurden. Das Mengenverhältnis von Silikat zu Aluminat wurde dabei auf $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 2:1$ eingestellt, weil nach dem damaligen Stand der Untersuchung dieses Verhältnis in dem quaternären Bodenkörper vermutet wurde.

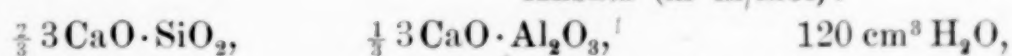
In der ersten Versuchsreihe wurden $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ — aus $\beta\text{-}2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ und $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ durch Hydrothermalsynthese hergestellt — in verdünnter Kalklösung (0,3 g CaO/l) geschüttelt. Hierbei konnte selbst nach 71tägiger Reaktionsdauer kein Umsatz der Hydrate festgestellt werden.

Ein wesentlich anderes Bild ergibt sich bei der gleichzeitigen Hydratation reaktionsfähiger, wasserfreier Ausgangsprodukte. Als Silikat wurde Tricalciumsilikat verwendet, als Aluminat in der zweiten Versuchsreihe Tricalciumaluminat, in der dritten Monocalciumaluminat. In diesen Ansätzen mußte auf jeden Fall durch die Hydratation Kalk abgespalten werden, aber nach der Alternative a) wesentlich weniger als nach b). Das Ergebnis zeigen die Tabellen 4 und 5.

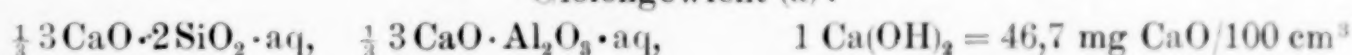
Tabelle 4

Reaktion zwischen Tricalciumsilikat und Tricalciumaluminat
in wäßriger Lösung bei 20° C

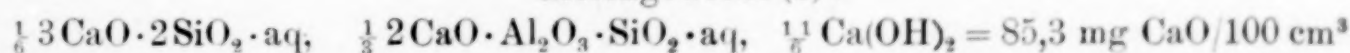
Ansatz (in m/mol):



Gleichgewicht (a):



Gleichgewicht (b):

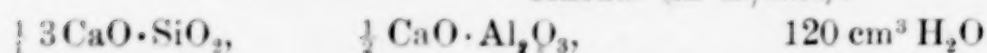


Nr.	Schüttel- dauer Tage	mg in 100 cm ³ Lösung			Bodenkörper
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Röntgenographischer Befund
1	3	0	11,5	38,9	Quatern. Neubildung, $3 \text{ CaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot \text{aq}$, unzer- setztes $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$
2	8	0,2	5,8	33,8	
3	14	0	6,4	42,5	
4	28	0	6,8	51,4	
5	68	0	2,8	61,8	

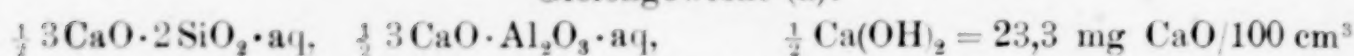
Tabelle 5

Reaktion zwischen Tricalciumsilikat und Monocalciumaluminat
in wäßriger Lösung bei 20° C

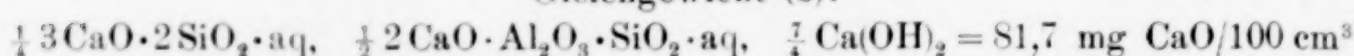
Ansatz (in m/mol):



Gleichgewicht (a):



Gleichgewicht (b):



Nr.	Schüttel- dauer Tage	mg in 100 cm ³ Lösung			Bodenkörper
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Röntgenographischer Befund
1	0,02	3,5	1,5	18,3	Unzersetztes 3 CaO · SiO ₂ , keine Hydrationsprodukte
2	0,75	3,2	0,5	21,4	
6	4	2,8	1,1	19,9	
7	7	2,0	28,7	31,5	
8	14	2,3	37,3	34,7	Unzersetztes 3 CaO · SiO ₂ , keine Hydrationsprodukte
9	34	1,0	35,8	36,4	
10	95	0,2	1,3	61,0	Quatern. Neubildung, 3 CaO · 2 SiO ₂ · aq, unzer- setztes 3 CaO · SiO ₂

Aus den Tabellen geht hervor, daß bei den längsten Reaktionszeiten (Versuche 4 und 5 in Tabelle 4 und Versuch 10 in Tabelle 5) tatsächlich die der Alternative b) entsprechenden Bodenkörper entstanden sind. Bei der Untersuchung des Bodenkörpers gelang es hier, die flockigen Neubildungen von der gröberen Substanz mechanisch zu trennen und in dieser die unzersetzte Ausgangssubstanz, in jenen die Reaktionsprodukte nachzuweisen. Da die Reaktionen noch nicht vollständig abgelaufen sind, ist es verständlich, daß der nach b) errechnete Höchstwert an Kalk in der Lösung nicht erreicht ist. Das Ergebnis steht also nicht in Widerspruch mit der angenommenen Formel der quaternären Phase.

Die Versuche zeigen weiter, daß sich die endgültigen Bodenkörper erst nach langen Reaktionszeiten bilden. Hier besteht ein wichtiger Unterschied gegenüber der Reaktion Metakaolin–Kalk. Während diese durch Eindringen des gelösten Kalks in den Bodenkörper als „topochemische Reaktion“ stetig fortschreitet, verlaufen die anderen Reaktionen, zu mindest die Reaktion mit Monocalciumaluminat, offenbar über instabile Lösungen unter spontaner Kristallisation der endgültigen Bodenkörper, wie der verwickelte

Verlauf der Tonerdekonzentration in der Lösung (Tabelle 5) anzeigt. Zu einer Beurteilung des Reaktionsverlaufes reichen die Versuche nicht aus¹⁾.

Schließlich sollte ein Schüttelversuch mit einem Portlandzement-Klinker zeigen, ob die gefundenen Resultate sich auf ein technisches Produkt übertragen lassen (Tabelle 6).

Tabelle 6

Hydratation eines technischen Portland-Klinkers

Ansatz:

300 mg Klinker mit 20,85% SiO_2 , 6,24% Al_2O_3 , 2,79% Fe_2O_3 , 67,18% CaO ;
120 cm^3 Wasser

Gleichgewicht (a): 69 mg $\text{CaO}/100 \text{ cm}^3$ Gleichgewicht (b): 90 mg $\text{CaO}/100 \text{ cm}^3$

Nr.	Schüttel- dauer Tage	mg in 100 cm^3 Lösung		
		SiO_2	Al_2O_3	CaO
1	50	0,4	1,0	69,1
2	102	0,3	0,3	79,2

In den weißlichen Neubildungen, die sich wieder mechanisch vom unzersetzten Klinker trennen ließen, wurden als Hauptbestandteil das Tricalciumdisilikathydrat neben wenig unzersetztem Tricalciumsilikat nachgewiesen (Tabelle 7), was neuerdings auch BRANDEN-

Tabelle 7

Röntgendiagramm der Hydratationsprodukte Versuch 2, Tabelle 6

2p	Int.	Phase
29,6	s. st.	<i>S</i>
32,6	st.	<i>S + C</i>
41,2	s.	<i>C</i>
50,2	m. st.	<i>S</i>
55,6	m. st.	<i>S</i>
62,6	s. s.	<i>C</i>
67,3	s. s.	<i>S</i>
$S = 3 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$, $C = 3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$		

BERGER²⁾ beobachtet hat. Die quaternäre Phase wurde nicht beobachtet, was ihre Bildung unterhalb der Nachweisbarkeitsgrenze nicht ausschließt; jedenfalls sind umgekehrt auch keine Linien eines Calciumaluminathydrates vorhanden, und die Höhe der Kalkabspaltung (Tabelle 6) spricht für die Bildung des kalkarmen Alumosilikathydrates.

¹⁾ Weitere Versuche in der angeführten Dissertation.

²⁾ E. BRANDENBERGER, Schweizer Archiv 3 (1937). 239.

Aus diesen Schüttelversuchen lassen sich keine Schlüsse auf die tatsächlich im Zementmörtel beim Abbindeprozeß verlaufenden Reaktionen ziehen. Dazu sind die Bedingungen zu verschieden: Anfänglich niedrige Kalkkonzentration bei dem Schüttelversuch — übersättigte Kalklösung im Zementbrei, dazu als neue Komponente der Gipsgehalt des Portlandzementes. Es ist möglich, daß hierdurch die Anfangsreaktionen in andere Bahnen gelenkt werden und in Ungleichgewichten stecken bleiben. In dem Gleichgewichtszustand jedoch, dem das System zustrebt, muß nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit die Tonerde nicht als kalkreiches Aluminat, sondern als kalkarmes Alumosilikat gebunden sein.

Dagegen führt die Reaktion zwischen gebranntem Kaolin und Kalk in wäßriger Lösung direkt zu den Bodenkörpern des Gleichgewichtszustandes, Tricalciumdisilikathydrat und quaternärem Calciumalumosilikathydrat, und ist daher in der gleichen Form in jedem Prozeß anzunehmen, in dem die beiden Stoffe aufeinander einwirken können.

Zusammenfassung

Das Reaktionsprodukt der Umsetzung zwischen gebranntem Kaolin und Kalk in wäßriger Lösung wurde durch Vergleich mit Reaktionen zwischen Calciumaluminat, Kalk und Kieselsol als ein Gemisch von $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ und einem bisher unbekannten kristallinen Bodenkörper, vermutlich von der Zusammensetzung $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$, identifiziert.

Die Bodenkörper sind gegenüber gesättigtem Kalkwasser stabil.

Die quaternäre Phase ist beim Erhitzen auf 250° sowie unter hydrothermalen Bedingungen nicht beständig.

Die Hydratation von Tricalciumsilikat zusammen mit Tri- bzw. Monocalciumaluminat führt ebenfalls zu diesen Neubildungen.

Die Verbindung $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ konnte auch bei der Hydratation von Portlandzementklinker nachgewiesen werden.

Die vorliegenden Arbeiten wurden in den Jahren 1936/37 am Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung in Berlin-Dahlem ausgeführt. Die Verfasser danken Herrn Prof. Dr. W. EITEL sowie einer Reihe ihrer damaligen Institutskollegen, insbesondere dem Leiter der Abteilung für Zement und Baustoffe, Herrn Dr. H. E. SCHWIETE, für ihre Anteilnahme und Förderung der Arbeit.

Wolfen (Kreis Bitterfeld) und Paderborn.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. September 1940.

Über binäre Systeme aus Halogeniden. I.

Das System Natriumchlorid–Magnesiumchlorid

Von WILHELM KLEMM und PAUL WEISS

Mit 2 Abbildungen im Text

Versucht man, sich einen umfassenden Überblick darüber zu verschaffen, welche Faktoren es im einzelnen bedingen, wie sich einfache, wasserfreie Halogenide zueinander verhalten, d. h. ob sie Mischkristalle bilden, ob sie Verbindungen miteinander eingehen oder ob sie im Gleichgewicht unverändert nebeneinander bestehen, so erkennt man bald, daß das vorhandene Versuchsmaterial außerordentlich lückenhaft ist. Wir planen daher, diese Fragestellung systematisch zu bearbeiten, da wir so Ergebnisse von allgemeiner Bedeutung zu gewinnen hoffen. Als ersten Beitrag berichten wir im folgenden über das System Natriumchlorid–Magnesiumchlorid. Das System wurde durch thermische Analyse sowie röntgenographisch untersucht.

1. Thermische Analyse

Das benutzte Magnesiumchlorid stellten wir uns durch Einwirkung eines HCl/N_2 -Stromes auf das Oxyd dar. Beim langsamen Erhitzen war die Hauptumsetzung beendet, wenn die Temperatur auf $500\text{--}600^\circ$ gestiegen war. Nach einer weiteren 12stündigen Behandlung bei 600° erwies sich das Präparat als analysenrein. Das Natriumchlorid war ein Kahlbaumpräparat „zur Analyse“.

Zur Aufnahme der Abkühlungs- und Erhitzungskurven diente eine Quarzapparatur, die gestattete, unter strömendem HCl -Gas zu arbeiten. Der Tiegel zur Aufnahme der Schmelze, das Thermo-

elementschutzrohr sowie ein Stab zum Rühren der Schmelze bestanden aus Sinterkorund. Ansätze an der Quarzapparatur dienten dazu, MgCl_2 bzw. NaCl zur Änderung der Zusammensetzung zuzugeben sowie Proben zur röntgenographischen Untersuchung direkt in Markröhrchen zu entnehmen. Die Temperatur wurde mit einem Pt-Pt/Rh-Thermoelement gemessen und mit Hilfe einer Registriertrommel photographisch registriert. Die Genauigkeit der Temperaturmessung betrug $\pm 2^\circ$; dies genügte für den vorliegenden Zweck vollständig.

Die Ergebnisse der thermischen Analyse sind in der Abb. 1 zusammengestellt. Läßt man die mit einem Sternchen bezeichneten thermischen Effekte weg, so erhält man das typische Bild eines Systems, das zwei verdeckte Maxima enthält. Es bilden sich also durch Umsetzung der primär ausgeschiedenen Kristalle (NaCl bzw. MgCl_2) mit der Schmelze zwei Verbindungen. Die Zusammensetzung dieser beiden Verbindungen wäre ohne weiteres anzugeben, wenn die Umsetzungen bei den Reaktionstemperaturen störungsfrei verliefen, weil man sie dann aus den Haltezeiten bestimmen könnte.

Leider verläuft jedoch die Umsetzung nicht störungsfrei; wie die Abb. 1 vielmehr zeigt, finden sich — besonders stark ausgeprägt auf der NaCl -Seite — noch weitere Haltepunkte, die in das einfache Schema eines Systems mit zwei inkongruent schmelzenden Verbindungen nicht hineinpassen. Da diese Haltezeiten jedoch alle praktisch bei der gleichen Temperatur liegen wie das Eutektikum zwischen den beiden Verbindungen, so dürfte die auch sonst häufige Erscheinung vorliegen, daß die Bildung der Verbindungen unvollständig vor sich geht.

Wir versuchten, diese Auffassung zu beweisen, indem wir Proben geeigneter Zusammensetzung nach dem Erstarren aus dem Schmelzflusse 1 bis 2 Tage bei 400° temperten, damit so die Umsetzung vollständig würde, und dann Erhitzungskurven aufnahmen. Das Bild hatte sich jedoch dadurch nicht wesentlich verändert. Offensichtlich ist die Diffusionsgeschwindigkeit in diesem salzartigen System zu langsam, als daß in so kurzen Zeiten die Umsetzung vollständig würde. Trotz dieses negativen Befundes zweifeln wir aber nicht daran, daß die angegebene Auffassung über das Wesen dieser zweiten Haltepunkte richtig ist.

Infolge dieser Störungen variierten die Haltezeiten von Versuch zu Versuch etwas, so daß eine einwandfreie Bestimmung der Formeln der beiden Verbindungen nicht möglich war. Es spricht jedoch alles dafür, daß es sich um die einfachsten Molverhält-

nisse: 1:1 bzw. 2:1 handelt und daß demnach die Verbindungen die Zusammensetzungen NaMgCl_3 bzw. Na_2MgCl_4 besitzen.

2. Röntgendiagramme

Die Ergebnisse der thermischen Analyse wurden durch Röntgenaufnahmen (Cu-K α -Strahlung) voll bestätigt. Außer den Diagrammen der Ausgangsstoffe treten zwei neue Diagramme auf (vgl. Abb. 2). Der Verlauf der Diagramme bei wechselnder Zusammensetzung stimmt befriedigend mit der Annahme überein, daß die beiden Verbindungen die Zusammensetzungen NaMgCl_3 und Na_2MgCl_4 besitzen.

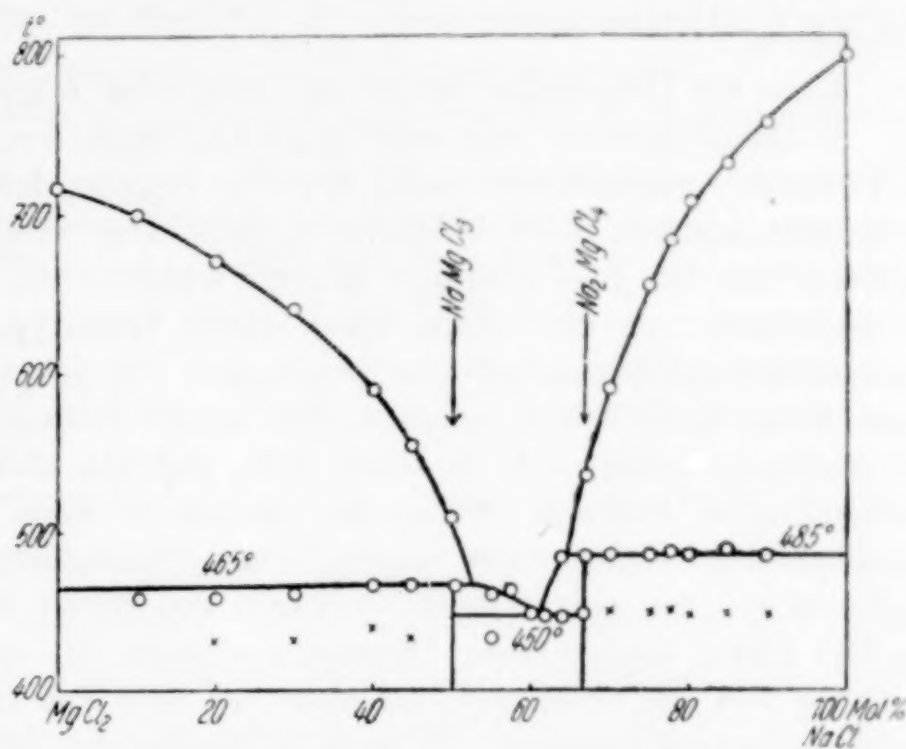


Abb. 1. Zustandsdiagramm $\text{NaCl}/\text{MgCl}_2$

Bei der Auswertung der Röntgenanalyse war allerdings zu beachten, daß nach den Ergebnissen der thermischen Analyse die Bildung der Verbindungen nicht ganz vollständig verläuft. Es ist daher anzunehmen, daß etwa bei der Zusammensetzung NaMgCl_3 auch noch Linien von NaCl und

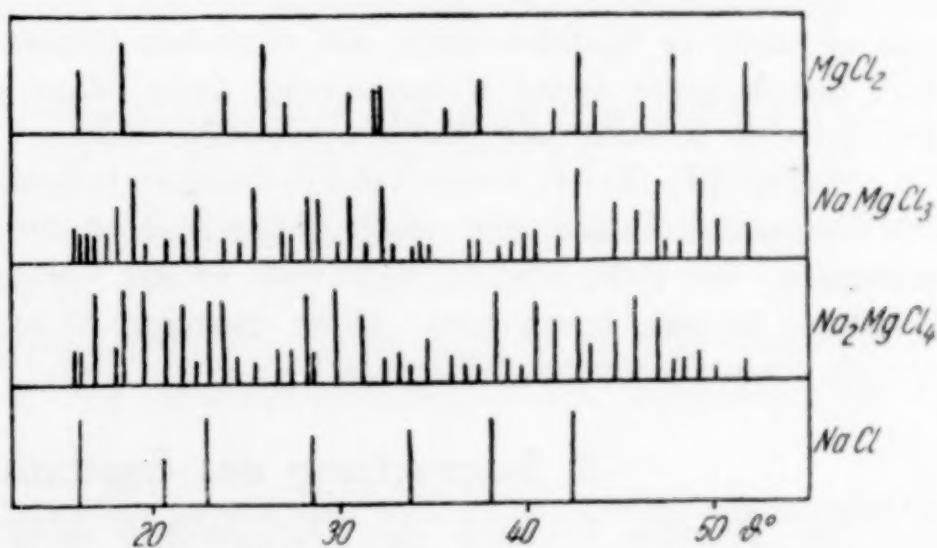


Abb. 2. Röntgendiagramm

Na_2MgCl_4 vorhanden sind. Bei dem großen Linienreichtum dieser Diagramme war die Entscheidung bei einzelnen Linien nicht mehr ganz sicher. Infolgedessen sind auch die Diagramme, die in Abb. 2 angegeben sind, möglicherweise etwas zu linienreich, indem einige Linien der Nachbarphasen irrtümlich der Verbindung selbst zugeschrieben sind. An der Tatsache, daß zwei neue Diagramme auftreten, ändert dies jedoch nichts.

Wegen dieses Linienreichtums der Diagramme ist auch über die gegenseitige Löslichkeit der Verbindungen im festen

Zustände nichts sicheres auszusagen. Dagegen ergibt sich, daß die Löslichkeit der Verbindungen in den einfachen Halogeniden nicht groß sein kann; denn einmal finden sich keinerlei Linienverschiebungen des NaCl- bzw. MgCl_2 -Diagramms, zum andern treten sowohl bei der Zugabe von 10% NaCl zu MgCl_2 als auch bei der Zugabe von 5% MgCl_2 zu NaCl die stärksten Linien des NaMgCl_3 - bzw. Na_2MgCl_4 -Gitters auf.

Über die Diagramme ist im einzelnen noch folgendes zu bemerken:

1. Das Diagramm des reinen MgCl_2 weicht von dem von C. BRUNI und A. FERRARI¹⁾ angegebenen etwas ab. Eine Angabe darüber, wie die Präparate dargestellt wurden, fehlt in dieser Arbeit. Das Diagramm von BRUNI und FERRARI ist von L. PAULING²⁾ benutzt worden, um die Struktur des MgCl_2 zu bestimmen; er fand dabei einen neuen Gittertyp, den MgCl_2 -Typ. Der Unterschied des hier erhaltenen Diagramms von dem von BRUNI und FERRARI kann nicht damit erklärt werden, daß unsere Präparate unrein waren, denn sie waren analysiert. Auch zeigte sich, daß ein absichtlich mit Oxychlorid verunreinigtes Präparat völlig das gleiche — wenn auch ein etwas verschwommenes — Diagramm ergab. Ganz besonders auffällig ist nun, daß H. BOMMER³⁾ bei einem MgCl_2 -Präparat, das durch Entwässern des Hydrats im HCl-Strom analysenrein dargestellt worden ist, ein Diagramm fand, das von dem von uns erhaltenen, als auch von dem von BRUNI und FERRARI angegebenen etwas abweicht. Es stellt gewissermaßen einen Übergang zwischen den beiden Diagrammen dar.

Die Struktur des MgCl_2 bedarf somit noch einer Nachprüfung; vielleicht gibt es mehrere Modifikationen mit ähnlichen Gittern. Es lag jedoch außerhalb der Aufgabe dieser Untersuchung, diese Frage aufzuklären, da es hier nur auf eine Klärung der Phasenverhältnisse ankam.

2. Die Strukturen der Verbindungen besitzen keine hohe Symmetrie. Die Diagramme lassen sich weder kubisch, noch tetragonal, noch hexagonal indizieren. Es steht dies im Gegensatz zu der Verbindung NaMgF_3 , die bekanntlich kubisch kristallisiert. Diese geringere Symmetrie der Chloride entspricht einer allgemeinen Erfahrung.

3. Besprechung des Ergebnisses

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse über das Verhalten der Natrium- und Kaliumhalogenide gegenüber den entsprechenden Magnesiumhalogeniden zusammengestellt. Es ergeben sich daraus folgende Schlüsse:

1. Das System NaCl/MgCl_2 ordnet sich dem System NaF/MgF_2 und dem System NaBr/MgBr_2 auszeichnet zu: Während sich

¹⁾ C. BRUNI u. A. FERRARI, Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. 2 (6) (1925), 462.

²⁾ L. PAULING, Proc. Nat. Acad. Washington 15 (1929), 709.

³⁾ H. BOMMER, Habilitationsschrift, Technische Hochschule Danzig-Langfuhr, April 1940.

zwischen NaF und MgF_2 eine kongruent schmelzende Verbindung bildet, bestehen zwischen NaBr und MgBr_2 keine Verbindungen; das System NaCl/MgCl_2 steht somit mit seinen inkongruent schmelzenden Verbindungen sehr schön in der Mitte.

Tabelle 1

Verhalten der Natrium- und Kaliumhalogenide
gegen die entsprechenden Magnesiumhalogenide

	F	Cl	Br
Na	Kongruent schmelz. Verbindung NaMgF_3 ¹⁾	Inkongruent schmelz. Verbindungen NaMgCl_3 u. Na_2MgCl_4	Eutektisches System ²⁾
K	Verbindung KMgF_3 ³⁾	?	Inkongruent schmelz. Verbindungen KMgBr_3 u. K_2MgBr_4 ²⁾

2. Bei den kaliumhaltigen Systemen ist zwar das Chlorid-System noch nicht untersucht. Es zeigt sich hier jedoch deutlich bei den Bromiden ein Unterschied, indem das Diagramm KBr/MgBr_2 vollkommen dem System NaCl/MgCl_2 entspricht. Es ist somit die Tendenz zur Verbindungsbildung zwischen den Kalium- und Magnesiumverbindungen größer als zwischen den Natrium- und Magnesiumverbindungen.

Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem Verlauf der Ionenradien ($\text{Na}^+ : 0,98 \text{ \AA}$, $\text{K}^+ : 1,33 \text{ \AA}$, $\text{Mg}^{2+} : 0,78 \text{ \AA}$), so ergibt sich, daß offensichtlich der Verschiedenheit der Ionenradien eine wesentliche Bedeutung zukommt: je größer die Verschiedenheit des Alkaliions gegenüber dem Magnesiumion ist, desto größer ist die Neigung der Alkalihalogenide, mit den Magnesiumhalogeniden Verbindungen zu bilden.

Man sollte demnach erwarten, daß die Lithiumhalogenide (Radius des Li^+ -Ions $0,78 \text{ \AA}$) keine Verbindungen mit den entsprechenden Magnesiumhalogeniden bilden. Dies ist in der Tat der Fall.

Hier erhebt sich die Frage, wie weit sich zwischen den Li- und Mg-Halogeniden Mischkristalle bilden. Nach den Literaturangaben soll dies in erheblichem Umfange der Fall sein. Nach den von E. ZINTL und A. UDGARD ⁴⁾

¹⁾ G. GRUBE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **33** (1927), 482.

²⁾ G. KELLNER, Z. anorg. allg. Chem. **99** (1917), 158, 165.

³⁾ A. E. VAN ARKEL, Physica **5** (1925), 166.

⁴⁾ E. ZINTL u. A. UDGARD, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939), 150.

bei den Fluoriden erhaltenen Ergebnissen wird diese Frage jedoch erneut zu prüfen sein.

3. Vergleicht man schließlich die Abhängigkeit vom Anion, so ergeben die Natrium- und die Kaliumreihe übereinstimmend, daß zumindest in diesen Systemen die Tendenz zur Bildung von Verbindungen mit steigender Größe des Anions abnimmt. Ob dieses Ergebnis zu verallgemeinern ist, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Zusammenfassung

1. Thermische und Röntgen-Analyse zeigen, daß im System NaCl/MgCl_2 zwei inkongruent schmelzende Verbindungen (NaMgCl_3 und Na_2MgCl_4) bestehen.

2. Die Tendenz, mit den entsprechenden Magnesiumhalogeniden Verbindungen zu bilden, wächst von den Lithium- zu den Kaliumhalogeniden und von den Bromiden zu den Fluoriden.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. September 1940.

Notiz über die Löslichkeit von Aluminium in Quecksilber

Von WILHELM KLEMM und PAUL WEISS

Mit einer Abbildung im Text

Für das System Aluminium–Quecksilber¹⁾ besteht zwar eine ganze Reihe von Untersuchungen, aus denen hervorgeht, daß die Löslichkeit des Aluminiums in festem Quecksilber äußerst gering ist. Über die Löslichkeit des Aluminiums in flüssigem Quecksilber, d. h. über die Liquiduskurve des Systems Al/Hg, liegen jedoch nur zwei Notizen vor. Nach J. FOGH²⁾ beträgt die Löslichkeit des Aluminiums in siedendem Quecksilber 0,38 ‰, bei Zimmertemperatur 0,002 ‰. A. SMITS und G. J. DE GRUIJTER³⁾ geben das Zustandsdiagramm Al/Hg. Danach liegt ein eutektisches System vor, dessen eutektische Zusammensetzung, in Übereinstimmung mit den Angaben von FOGH, sehr nahe bei 100 ‰ Hg liegt. Leider fehlen in der Mitteilung alle experimentellen Einzelheiten. Nun besitzt das Verhalten des Aluminiums gegenüber flüssigem Quecksilber nicht nur ein gewisses technisches Interesse, es ist auch vom Stande der wissenschaftlichen Erkenntnis von Bedeutung. H. STÖHR und W. KLEMM⁴⁾ haben nämlich in einer Übersicht über das Verhalten des Aluminiums darauf hingewiesen, daß das Auftreten eines eutektischen Systems bei diesen beiden Elementen mit Rücksicht auf das Verhalten der Nachbar-elemente auffällig ist, und eine Nachprüfung als wünschenswert bezeichnet. Wir haben daher die Löslichkeit des Aluminiums in flüssigem Quecksilber neu bestimmt.

¹⁾ Vgl. dazu M. HANSEN, Der Aufbau der Zweistofflegierungen, Berlin 1936, S. 117.

²⁾ J. FOGH, Kong. Dansk. Vidensk. Selsk. mat.-fysiske Medd. 3 (1921), Nr. 15.

³⁾ A. SMITS u. G. J. DE GRUIJTER, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 23 (1921), 966.

⁴⁾ H. STÖHR u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. 241 (1939), 305.

Experimentell liegt die Besonderheit des Systems Aluminium–Quecksilber darin, daß man merkliche Löslichkeiten des Aluminiums in Quecksilber erst bei Temperaturen erhält, die über den Siedepunkt des Quecksilbers liegen. Mit Rücksicht hierauf ging man folgendermaßen vor:

Ein Quarzröhrchen von 10 mm Durchmesser wurde in der Mitte verengt. In die untere Hälfte desselben wurde Al-Draht so hineingebracht, daß er auch bei dem späteren Umdrehen aus dieser nicht herausfallen konnte. Dazu wurde Hg gegeben, das Röhrchen evakuiert, abgeschmolzen und in einem elektrischen Ofen 24 Stunden auf eine bestimmte Temperatur gebracht. Durch Verwendung eines Kupfereinsatzes erreichte man, daß das 5–6 cm lange Reaktionsröhrchen an allen Stellen auf gleicher Temperatur war. Die Temperatur konnte während der Versuchsdauer auf $\pm 2^\circ$ konstant gehalten werden. Nach 24 Stunden wurde der Ofen um 180° gedreht. Das mit Al gesättigte Hg lief dadurch in den zweiten Raum des Quarzröhrchens, während das überschüssige Al zurückblieb. Nach dem raschen Abkühlen wurde das Röhrchen in der Mitte zerschnitten und das Reaktionsprodukt analysiert. Dazu wurden die Proben mit verdünnter HCl solange behandelt, bis alles Al gelöst war, das zurückbleibende Hg abdekantiert, getrocknet und gewogen. Das in Lösung gegangene Al wurde mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt und als Al_2O_3 ausgewogen.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1

t°	Gew.-% Al	Atom-% Al	Gew.-% Hg	Summe
422	1,01	7,5	98,95	99,96
435	1,14	7,9	98,83	99,97
470	1,83	12,2	98,11	99,94
502	2,20	16,5	97,68	99,88
537	5,99	32,2	93,89	99,88
560	9,33	43,4	90,57	99,91
581	20,61	65,4	79,33	99,94
595	39,15	82,7	60,78	99,93

Die hier erhaltenen Werte sind in Abb. 1 (S. 287) eingetragen. Wie man sieht, stimmen sie mit der von SMITS und DE GRUIJTER angegebenen Kurve sehr befriedigend überein. Es ist demnach außer allem Zweifel, daß Aluminium und Quecksilber tatsächlich ein eutektisches System bilden. Nichtmischbarkeit im flüssigen Zustande, wie in den Systemen Aluminium–Cadmium und Aluminium–Thallium, scheidet für das System Aluminium–Quecksilber sicher aus. Ebenso wenig kommt die Bildung einer Verbindung in Frage wie in den Systemen des Aluminiums mit Zink, Kupfer, Silber und Gold.

Diese Sonderstellung des metallischen Quecksilbers in der Reihe Zink, Cadmium, Quecksilber, die hier einmal mehr belegt wird, hängt sicherlich damit zusammen, daß beim Quecksilberatom die Tendenz zum Abschluß der 6s-Schale, d. h. zur Bildung von Queck-

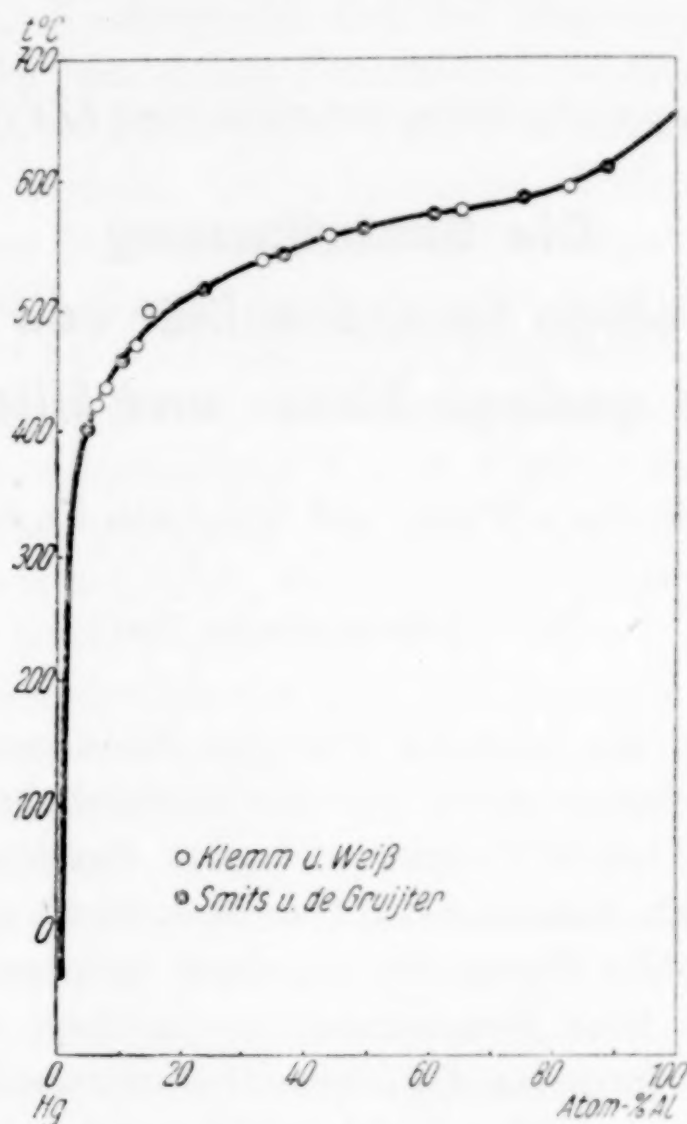


Abb. 1. Zustandsdiagramm Quecksilber-Aluminium

silberatomen, besonders groß ist¹⁾. Damit erklären sich nicht nur zwanglos die große Flüchtigkeit (leichter Übergang der Elektronen des „Elektronengases“ in den Zustand abgeschlossener Hg-Atome) und der Anstieg des Diamagnetismus beim Schmelzen²⁾, sondern auch das gegenüber den anderen Elementen der II b-Gruppe stark veränderte Reaktionsvermögen.

¹⁾ Vgl. dazu auch H. STÖHR u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 322.

²⁾ Vgl. W. KLEMM u. B. HAUSCHULZ, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45** (1939), 353.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. September 1940.

Magnetochemische Untersuchungen XXXVII¹⁾

Die Beeinflussung der magnetischen Suszeptibilität von Aluminium- metall durch geringe Eisen- und Siliciumgehalte

VON PAUL WEISS UND WILHELM KLEMM

Mit 2 Abbildungen im Text

Die Angaben der Literatur über die Beeinflussung des Magnetismus von Aluminium durch geringe Eisengehalte sind sehr uneinheitlich. Z. B. hat C. CHÉNEVEAU²⁾ eine Zusammenstellung (vgl. Tabelle 1) über die damals bekannten Messungen gegeben, aus der man ersieht, daß die Werte der einzelnen Autoren außerordentlich stark schwanken. Eine Neuuntersuchung erschien erwünscht; denn die Technik hat Interesse für Schnellbestimmungen von Eisen in Aluminium, und es erschien denkbar, daß solche auf magnetischem Wege möglich sind.

Tabelle 1

Literaturangaben über den Einfluß geringer Eisengehalte

Gew.-% Fe	0,06	0,15	0,176	0,24	0,31	0,42	0,50	0,657	0,80
$\chi_g \cdot 10^6$	0,58	0,62	0,706	0,65	1,82	0,685	0,59	1,30	0,695

Aus dem Zustandsdiagramm³⁾ ergibt sich, daß die Löslichkeit des Eisens in Aluminium außerordentlich gering ist. Sie liegt nach DIX⁴⁾ selbst bei 640—50° nach 7 stündigem Tempern und Abschrecken noch unter 0,06%. Für technisch in Frage kommende Eisengehalte

¹⁾ XXXVI, vgl. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **244** (1940) 377.²⁾ C. CHÉNEVEAU, C. R. Acad. Sci. Paris **186** (1928) 1102.³⁾ Vgl. M. HANSEN: Aufbau der Zweistofflegierungen, Berlin 1936, S.108.⁴⁾ E. H. DIX, Proc. Amer. Soc. Test. Mater. Techn. papers **25** (1925) 120.

liegt somit ein Zweiphasengebiet mit nahezu reinem Aluminium als einer Komponenten vor. Die andere Komponente sollte bei genügend getemperten Präparaten die Al_3Fe -Phase (ϑ -Phase) sein. Es ist also eine entscheidende Frage, wie das magnetische Verhalten der ϑ -Phase ist. Unterscheidet sich der Magnetismus dieser Phase genügend von der des reinen Aluminiums, so müßten sich geringe Eisengehalte magnetisch deutlich bemerkbar machen. Wir haben uns daher zunächst bemüht, das magnetische Verhalten der ϑ -Phase festzustellen. Eine Probe mit 25 Atom-% Eisen ergab nach 24 stündigem Tempern bei 1100° folgende χ_g -Werte: Bei 2040 Gauss $+ 31,6 \cdot 10^{-6}$ und $+ 24,5 \cdot 10^{-6}$ bei 3610 Gauss. Die Feldstärkenabhängigkeit zeigt, daß ein ganz geringer Teil des Eisens nicht in Reaktion getreten war. Durch Extrapolation auf $H = \infty$ ergab sich ein χ_g -Wert von $+ 15 \cdot 10^{-6}$. Dieser ist von dem des reinen Aluminiums ($+ 0,6$) recht erheblich verschieden, daß auch schon geringe Eisengehalte magnetisch gut erfaßbar sein sollten.

Wir verdanken den Vereinigten Aluminium-Werken (Lautawerk) eine Anzahl von analysierten Proben mit wechselndem Eisengehalt, die für diese Untersuchung ein wertvolles Ausgangsmaterial darstellten. Allerdings enthielten diese Proben außer Eisen noch geringe wechselnde Siliciumgehalte. Das war jedoch für die Untersuchung kein Nachteil; denn einmal waren die Siliciumgehalte zum Teil sehr klein, zum andern ist von vornherein nicht anzunehmen, daß der Einfluß des Siliciums auf die Suszeptibilität des Aluminiums wesentlich ist. Und schließlich konnte man hoffen, durch Untersuchung verschiedener Legierungen mit gleichem Eisen-, aber wechselndem Siliciumgehalt gleichzeitig auch die Beeinflussung der Suszeptibilität des Aluminiums durch Silicium, die bisher noch nicht untersucht worden ist, zu erfassen.

Eine gewisse Schwierigkeit bestand darin, die als gegossene kleine Blöcke vorliegenden Proben in eine zur Messung geeignete Form zu bringen. Es zeigte sich, daß dies auf dem Wege über Bohrspäne nicht möglich ist. Beim Bohren werden nämlich kleine Eisensplitterchen abgerissen, die sich magnetisch sehr stark bemerkbar machen und das Ergebnis vollkommen verfälschen können. Das Abdrehen von Spänen mit Widiastahl führte zwar zu etwas günstigeren, aber immer noch unbrauchbaren Ergebnissen. Zum Ziele gelangte man schließlich auf folgende Weise: Aus den kleinen Blöcken wurden vierkantige Stücke herausgeschnitten und auf der Drehbank abgedreht. Von den so erhaltenen Stäben von 6–7 cm Länge und etwa 5 mm Durchmesser wurde mit verdünnter Salzsäure eine dünne Oberflächenschicht abgelöst; man konnte hoffen, daß auf diese Weise die beim Abdrehen angesetzten Eisensplitterchen entfernt wurden. Die so erhaltenen Stäbe konnten nach der GOUY-Methode direkt gemessen

werden¹⁾. Nach dieser ersten Messung wurden die Stäbe 16 Stunden lang bei 500° im Vakuum getempert, abgeschreckt und nun ein zweites Mal gemessen, um so evtl. vorhandene Inhomogenitäten zu beseitigen.

A) Der Einfluß des Eisens

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 2 und Abb. 1 enthalten.

Tabelle 2

Einfluß geringer Eisengehalte auf die Suszeptibilität des Aluminiums

Fe Gew.-%	Si Gew.-%	Ungetempert			Getempert		
		$\chi_g \cdot 10^6$ bei H_{\max} in Gauss		für $H = \infty$ extra- poliert	$\chi_g \cdot 10^6$ bei H_{\max} in Gauss		für $H = \infty$ extra- poliert
		2040	3660		2040	3660	
0,11	0,08	0,60 ₈	0,60 ₅	0,60 ₁	0,64 ₅	0,63 ₄	0,62 ₀
0,18	0,08	0,60 ₅	0,59 ₂	0,57 ₆	0,60 ₂	0,60 ₆	0,60 ₅
0,43	0,06	0,64 ₇	0,64 ₂	0,63 ₆	0,63 ₃	0,62 ₄	0,61 ₃
0,46	0,05	0,66 ₈	0,65 ₂	0,63 ₂	0,60 ₇	0,60 ₄	0,60 ₀
0,60	0,06	0,70 ₈	0,66 ₇	0,61 ₅	0,64 ₅	0,63 ₇	0,62 ₇
0,77	0,09	0,72 ₂	0,68 ₆	0,63 ₈	0,62 ₂	0,62 ₀	0,61 ₇
1,07	0,08	0,72 ₂	0,68 ₉	0,64 ₇	0,64 ₅	0,63 ₃	0,61 ₈
2,65	0,09	0,98 ₆	0,86 ₃	0,70 ₇	0,63 ₈	0,63 ₂	0,62 ₄
3,22	0,07	0,75 ₉	0,69 ₈	0,62 ₂	0,64 ₀	0,63 ₉	0,63 ₈

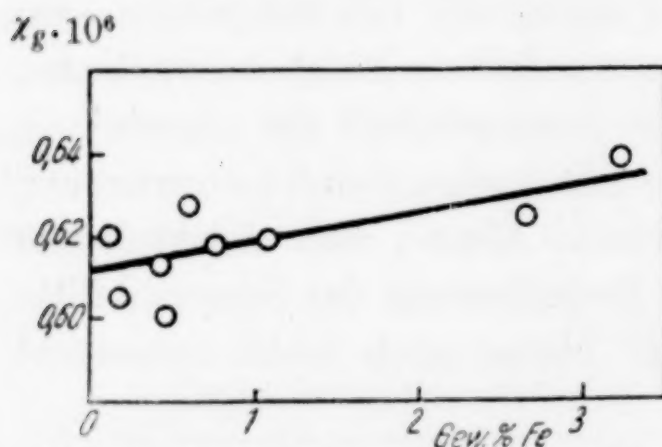


Abb. 1. Einfluß des Eisens auf die Suszeptibilität des Aluminiums

Man erkennt zunächst, daß das Tempern von außerordentlich großer Bedeutung war. Die ungetemperten Proben zeigten zum Teil noch eine deutliche Feldstärkenabhängigkeit, die nach dem Tempern endgültig verschwunden oder doch auf einen unwesentlichen Betrag herabgesetzt war. Die für die Feldstärke ∞ extrapolierten Werte sind für die Legierungen mit nahezu gleichem Siliciumgehalt (0,06–0,09 Gew.-%) in Abb. 1 zusammengestellt. Aus dieser ergibt sich noch eine gewisse Streuung der Werte, deren Ursache uns unbekannt ist. Immerhin ist die Streuung nicht so groß, als daß sich nicht aus den Messungen folgende Schlüsse ziehen ließen:

¹⁾ Dabei mußte selbstverständlich die verdrängte Luft berücksichtigt werden!

1. Aus Abb. 1 folgt für das reine Aluminium (0,06 – 0,09 % Si) ein χ_g -Wert von + 0,61. Tabelle 3 gibt eine Zusammenstellung dieses Wertes mit anderen modernen Literaturangaben.

Tabelle 3
 $\chi_g \cdot 10^6$ -Werte für Aluminium

	Spencer ¹⁾ Chéneveau ²⁾ Shimizu ³⁾	Diese Arbeit	Owen ⁴⁾	Kussmann ⁵⁾	Auer ⁶⁾
$\chi_g \cdot 10^6$	+ 0,58	+ 0,61	+ 0,62	+ 0,63	+ 0,64

Die Zusammenstellung zeigt, daß die Werte für den Magnetismus des Aluminiums in erstaunlich hohem Grade schwanken. Der von uns erhaltene Wert liegt zwischen den Literaturangaben. Wir glauben ihm besonders Gewicht beimessen zu dürfen, da er aus einer größeren Zahl unabhängiger Proben bekannter Zusammensetzung erhalten ist.

2. Die Abhängigkeit der χ -Werte vom Eisengehalt ist außerordentlich gering. Eine Bestimmung des Eisengehaltes auf magnetischem Wege für technische Zwecke kommt daher nicht in Frage.

Diese geringe Abhängigkeit vom Eisengehalt steht im Widerspruch mit dem Wert, den wir für die ϑ -Phase (FeAl_3) erhalten hatten. Danach müßten sich für eine Legierung mit 3 Gew.-% Fe (ungefähr 1,5 Atom-%) ein Wert von $+ 1,7 \cdot 10^{-6}$ ergeben, während unsere Kurve dafür den Wert $+ 0,63 \cdot 10^{-6}$ liefert. Demnach muß das magnetische Verhalten der Legierungen an der Al-reichen Grenze der ϑ -Phase anders sein, als wir es in der vorläufigen Bestimmung erhalten hatten. Wir haben daher die Legierung mit 25 Atom-% Fe einer Wärmebehandlung unterworfen und sie zunächst 16 Stunden und dann noch einmal 20 Stunden bei 500° getempert. Dadurch erniedrigte sich der Paramagnetismus, wie Tabelle 4 zeigt, wesentlich. Auch nahm die Feldstärkenabhängigkeit sehr stark ab. Der schließlich erhaltene Grenzwert, der sich auch durch eine weitere Wärmebehandlung nicht mehr änderte, liegt jedoch noch immer viel höher, als es der Abb. 1 entspricht. Nach dieser müßte sich nämlich für die als zweite Komponente neben Aluminium vorliegende Phase ein χ_g -Wert von ungefähr $+ 1 \cdot 10^{-6}$ ergeben.

¹⁾ J. F. SPENCER u. M. E. JOHN, Proc. Roy. Soc. [London], Serie A 116 (1927) 64.

²⁾ C. CHÉNEVEAU, C. R. 186 (1928) 1102.

³⁾ J. SHIMIZU, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Serie I 25 (1937) 921.

⁴⁾ M. OWEN, Ann. Phys. [4] 37 (1912) 657.

⁵⁾ A. KUSSMANN u. H. J. SEEMANN, Z. Physik 77 (1932) 567.

⁶⁾ H. AUER, Z. Physik 92 (1934) 283.

Tabelle 4
Magnetisches Verhalten der ϑ -Phase

Fe		Art der Vorbehandlung	$\chi_g \cdot 10^6$		
Gew.- $\%$	Atom.- $\%$		bei H_{\max} in Gauss		für $H = \infty$ extrapol.
			2040	3160	
43,4	27,0	24 Stunden bei 500°, abgeschreckt ungetempert	15,7	12,4	~ 8
40,8	25,0		31,6	24,5	~ 15
40,8	(Al ₃ Fe) 25,0	getempert u. abgeschreckt	8,3	8,0	7,6
38,2	(Al ₃ Fe) 23,0	„	5,5	4,8	3,9
34,2	20,0	„	3,6	3,0	2,2

Der Grund für diese Unstimmigkeit kann der sein, daß die Substanz infolge unvollständiger Umsetzung neben FeAl₃ noch eine andere, höher magnetische Phase enthält. Sie kann ihre Ursache aber auch darin haben, daß sich die ϑ -Phase nach der Al-Seite weiter erstreckt, als man es bisher angenommen hat. Wir haben daher noch einige weitere Legierungen untersucht. Aus unseren Messungen folgt in der Tat für Al-reichere Legierungen ein wesentlich niedrigerer Magnetismuswert. Die Suszeptibilität für die Legierung mit 80 Atom-% Aluminium ($+2,2 \cdot 10^{-6}$) liegt zwar immer noch deutlich höher als es nach den Fe-armen Legierungen zu erwarten war, aber sie kommt dem darnach zu fordernden Wert doch schon wesentlich näher. Es ist daher wahrscheinlich, daß sich die ϑ -Phase weiter nach der Al-Seite hin erstreckt, als man bisher angenommen hat. Eine endgültige Entscheidung dieser Frage ist jedoch nur auf Grund einer eingehenden Sonderuntersuchung zu geben. Diese sei für eine magnetische Untersuchung des Gesamtsystems Eisen-Aluminium zurückgestellt.

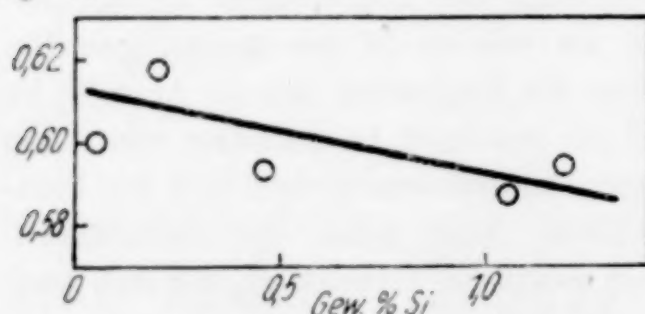


Abb. 2. Einfluß des Siliciums auf die Suszeptibilität des Aluminiums

B. Der Einfluß des Siliciums

Abb. 2 und Tabelle 5 zeigen, daß Silicium den Paramagnetismus des Aluminiums etwas erniedrigt. Die Abnahme des χ_g -Wertes beträgt für 1 Atom-% Si $0,02 \cdot 10^{-6}$.

Eine Untersuchung des Einflusses kleiner Beimengungen auf den Magnetismus des Aluminiums hat vor einiger Zeit H. AUER¹⁾ durchgeführt. Die von ihm erhaltenen Werte sind zusammen mit unserem Wert für Silicium in der Tabelle 6 zusammengestellt.

Aus dieser ergibt sich zunächst, daß die Werte für den Einfluß des Siliciums größenordnungsmäßig durchaus zu dem der benachbarten

¹⁾ H. AUER, Z. Physik 92 (1934), 283.

Elemente passen. Rechnet man den Einfluß dieser Fremdelemente so um, daß man den Diamagnetismus ausrechnet, mit dem die zugesetzten Elemente bei der Mischkristallbildung unter der Annahme von Additivität eingehen, so erhält man die in der letzten Spalte der Tabelle 6 zusammengestellten Werte. Diese Diamagnetismuswerte zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom Periodischen System: Ungefähr

Tabelle 5
Einfluß des Siliciumgehaltes

Fe Gew.- %	Si Gew.- %	Ungetempert			Getempert		
		$\chi_g \cdot 10^6$ bei H_{\max} in Gauss		für $H = \infty$ extra poliert	$\chi_g \cdot 10^6$ bei H_{\max} in Gauss		für $H = \infty$ extra- poliert
		2040	3660		2040	3660	
0,46	0,05	0,66 ₈	0,65 ₂	0,63 ₂	0,60 ₇	0,60 ₄	0,60 ₀
0,59	0,20	0,68 ₀	0,64 ₈	0,60 ₇	0,64 ₈	0,63 ₂	0,61 ₈
0,57	0,44	0,66 ₉	0,66 ₀	0,64 ₈	0,59 ₂	0,59 ₆	0,59 ₄
0,48	1,05	0,78 ₁	0,72 ₇	0,65 ₈	0,58 ₆	0,58 ₈	0,58 ₇
0,82	1,19	0,60 ₃	0,60 ₁	0,59 ₈	0,61 ₉	0,61 ₈	0,59 ₄

Tabelle 6
Einfluß verschiedener Elemente auf die Suszeptibilität von Aluminium

Zusatz- element	$\Delta\chi_g \cdot 10^6$ pro Atom-%	Scheinbare Atom- suszeptibilität des Zusatzelements	Atom- suszeptibilität des Zusatz- elements im freien Zustande
Li	-0,10 ₄	-290	+18
Cu	-0,06 ₂	-150	-5
Ag	-0,08 ₈	-190	-21
Mg	-0,05 ₇	-150	+20
Zn	-0,06 ₈	-160	-9
Ga	-0,03 ₅	-70	-17
In	-0,05 ₂	-90	-13
Si	-0,02	-50	-4
Ge	-0,04	-80	-9

den gleichen Einfluß haben die Elemente der 3. und 4. Gruppe; es scheint, als ob der scheinbare Diamagnetismuswert dieser Legierungselemente etwas zunimmt, wenn die Entfernung vom Aluminium wächst ($\text{Si} < \text{Ge}$, $\text{Ga} < \text{In}$). Deutlich größer sind die Effekte bei den Elementen der 2. und 1. Gruppe, wobei wieder auffällt, daß sich z. B. Cu und Ag nicht stärker bemerkbar machen als Mg und Zn.

Der Einfluß der als Mischkristall eingebauten Zusatzelemente auf den Diamagnetismus des Aluminiums ist auffällig groß. Es ist leider zur Zeit noch nicht möglich, diese Effekte im einzelnen zu deuten. H. AUER hat bereits darauf hingewiesen, daß sie wohl darauf zurückzuführen sind, daß sich der Paramagnetismus des Grundmetalls Aluminium durch das Zulegieren kleiner Beimengungen ändert und daß sie nicht etwa den Atomen des zugemengten Metalls zukommen. Recht auffällig ist, daß der edle Charakter des zugesetzten Metalls dabei ohne wesentliche Bedeutung ist; denn Silber verhält sich ganz ähnlich wie z. B. Magnesium.

Den Vereinigten Aluminium-Werken danken wir für die Überlassung der Aluminiumproben und die Unterstützung dieser Untersuchung.

Zusammenfassung

1. Der Einfluß kleiner Fe-Mengen auf die Suszeptibilität des Aluminiums ist sehr gering. Der χ_g -Wert der Al-reichen Grenze der ϑ -Phase ist demnach nur $+1 \cdot 10^{-6}$.

2. Es ist wahrscheinlich, daß das Existenzgebiet der ϑ -Phase sich weiter nach der Al-Seite zu erstreckt, als man bisher angenommen hat.

3. Der Einbau von 1 Atom-% Si in das Al-Gitter erniedrigt den Paramagnetismus des Al um $0,02 \cdot 10^{-6}$.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. September 1940.

Über Metallcarbonyle. XXXIII ¹⁾**Eisencarbonyljodide**Von W. HIEBER und H. LAGALLY ²⁾

Mit einer Abbildung im Text

Von den Eisen(II)-halogeniden konnte in früheren Untersuchungen ³⁾ die lückenlose Reihe von Verbindungen mit 1—5 Mol Kohlenoxyd pro Atom Eisen erhalten werden. Unter normalen Bedingungen erscheinen die Tetracarbonylhalogenide $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hal}_2$ am beständigsten. Die Verbindungen mit 5 Mol Kohlenoxyd pro Atom Eisen, $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{Hal}_2$, bilden sich nur bei tiefen Temperaturen durch direkte Addition der Komponenten. Substanzen, die weniger als 4 Mol Kohlenoxyd pro Atom Eisen enthalten, erscheinen nach den früheren Arbeiten gleichfalls recht labil, so daß solche zunächst nur durch eine stabilisierende Zusatzreaktion, d. h. Komplexbildung mit Aminen u. dgl., zu isolieren waren.

Seit der Auffindung eines unter normalen Bedingungen verhältnismäßig beständigen Eisen(II)-dicarbonylchlorids ⁴⁾ erschien nun das weitere Studium über Entstehung und Eigenschaften niederer Eisen(II)-carbonylhalogenide, d. h. solcher mit weniger als 4 Mol Kohlenoxyd pro Atom Eisen, aussichtsreich. Es lag nahe, hierbei von den Tetracarbonylhalogeniden selbst auszugehen. Diese Erwartung hat sich im besonderen Umfang beim Jodid bestätigt, was jedenfalls durch den unpolaren Charakter speziell der Eisen—Jod-Bindung begründet ist.

Eisentetracarbonyljodid selbst unterscheidet sich im besonderen Maß von den anderen Carbonylhalogeniden. So ist es bereits im Gegensatz zum Bromid in einer Reihe indifferenter

¹⁾ XXXII. Abhandlung, vgl. Z. anorg. allg. Chem. **245** (1940), 35.

²⁾ D. 91.

³⁾ W. HIEBER u. G. BADER, Z. anorg. allg. Chem. **190** (1930), 193.

⁴⁾ W. HIEBER u. A. WIRSCHING, Z. anorg. allg. Chem. **245** (1940), 45, 55.

organischer Mittel recht gut löslich und läßt sich z. B. aus Äther umkristallisieren. Neuerdings konnte sogar beobachtet werden, daß das Carbonyljodid im Vakuum sublimiert, ein Charakteristikum für typisch unpolare Verbindungen. Ferner war es möglich, aus dem Eisentetracarbonyljodid mit Kohlenoxyd Eisenpentacarbonyl zu erhalten. Bei gewöhnlichem Druck tritt diese Reaktion zwar nur sehr untergeordnet ein, weil das Carbonyljodid größtenteils thermisch zersetzt wird. Sie erfolgt aber doch schon bei etwa 40° deutlich, d. h. in einem Umfang von ungefähr 10%, wenn dem Jodid ein Beimetall, z. B. Kupferpulver, beigemischt wird. Neben der rein thermischen Zerlegung (1) tritt also eine Disproportionierung ein (2):



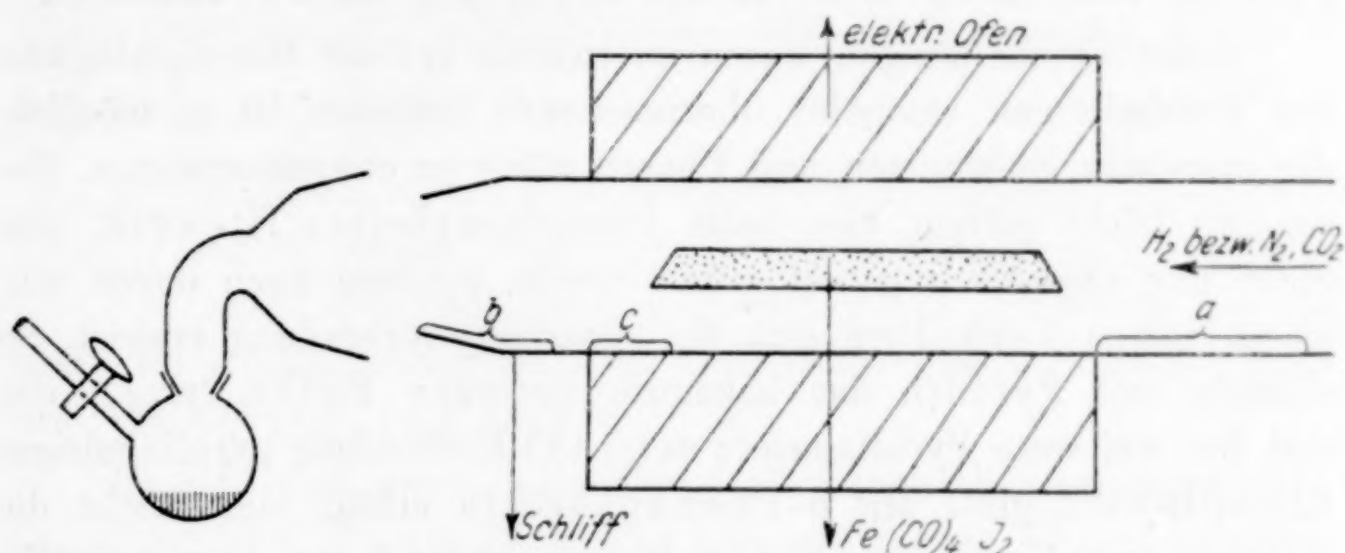
Noch mehr begünstigt wird dieser letzte Vorgang durch mäßige Druck- und Temperaturerhöhung. Beim Bromid tritt dagegen unter gleichen Bedingungen überhaupt kein Pentacarbonyl mehr auf, d. h. es wird in jedem Fall nur gemäß der Gleichung (1) zersetzt. Diese rein thermische Zersetzung führt zugleich auch zu einer besonders guten Darstellung der reinen, wasserfreien Eisen(II)-halogenide in feinsten Verteilung, eine Beobachtung, von der für spätere Versuche erfolgreich Gebrauch gemacht wird¹⁾.

Weitere Untersuchungen unter verfeinerten Bedingungen haben nun gezeigt, daß die thermische Zersetzung des Eisencarbonyljodids keineswegs ausschließlich im Sinne der einfachen Zerfallsreaktion (1) verläuft. Vielmehr entstehen hierbei eine Anzahl anderer Zerfallsprodukte verschiedenen Jod- und Kohlenoxydgehalts, wobei sich der Existenzbereich für einzelne Präparate noch gut festlegen läßt.

Der direkte Zerfall $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2 \longrightarrow \text{FeJ}_2 + 4\text{CO}$ findet nur so lange statt, als man das Tetracarbonyljodid in einem indifferenten Gasstrom verhältnismäßig rasch bei 200—400°, z. B. in einem Verbrennungsrohr, zersetzt. Sobald man bei niedrigerer Temperatur und geringerer Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung arbeitet, wie es z. B. schon bei Verwendung eines Rohres mit größerem Durchmesser erreicht wird, erhält man neben reinem Eisen(II)-jodid in erster Linie ein Dicarbonyljodid $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}_2$. Wesentlich ist hierbei allerdings die Natur des indifferenten Gases, in dem sich bei diesem thermischen Zerfall das Präparat befindet. Besonders im Wasserstoffstrom beobachtet man die Entstehung

¹⁾ Vgl. die folgende Abhandlung „Über Metallcarbonyle. XXXIV“.

der Dicarbonylverbindung, und zwar sublimiert dieselbe auffallenderweise in Form eines äußerst fein verteilten, zuletzt dunkelbraunen Beschlags gegen den Wasserstoffstrom (bei *a*, Abb. 1). Ersetzt man den Wasserstoffstrom z.B. durch Stickstoff, oder, noch besser, durch das schwerere Kohlendioxyd, so bildet sich das Eisendicarbonyljodid gewöhnlich nur spurenhafte. Die Diffusion gegen die Moleküle des schwereren Gases tritt naturgemäß in den Hintergrund, und damit auch der Umfang der Dicarbonyljodidbildung. Dafür beobachtet man nunmehr eine neue Erscheinung: Es bildet sich ein Beschlag in Richtung des Gasstromes, d. h. im vorderen Teil des Verbrennungsrohres (bei *b*), der im wesentlichen die Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$ besitzt.



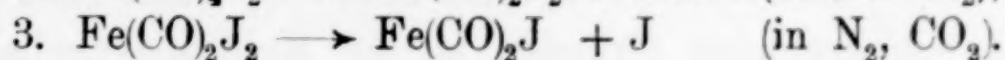
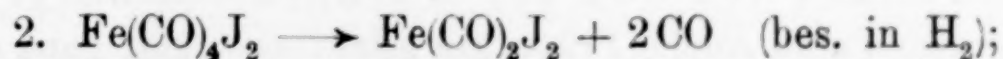
1 Abb. Thermischer Abbau von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$

Unter besonderen Umständen ist es sogar möglich, diese außerordentlich zersetzliche Verbindung rein zu erhalten.

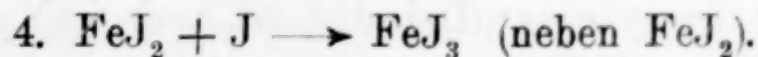
Selbstverständlich spielt sich in allen Fällen die normale Umsetzung



als Hauptreaktion ab. Daneben beobachtet man aber die Vorgänge:



Das Jod (nach 3) wird jedoch nicht als solches frei, sondern der „Rückstand“ enthält in diesem Fall neben reinem FeJ_2 auch ein Produkt höheren Jodgehalts:



Dieses letztere ist fraglos endotherm und bildet sich daher nur bei höheren Temperaturen. Bei gewöhnlicher Temperatur zerfällt es spontan unter Jodabgabe¹⁾. Schließlich konnte sogar noch die Ent-

¹⁾ Reines Eisen(III)-jodid ist nicht bekannt.

stehung eines reinen kohlenoxydfreien Eisen(I)-jodids, FeJ , beobachtet werden. Diese hellrote, äußerst empfindliche Substanz erscheint als Zerfallsprodukt des Dicarbonyleisen(I)-jodids:



und zwar im noch heißen Teil des Rohres (bei *c*), in dem diese thermische Zersetzung der primären Kohlenoxydverbindung stattfindet, bevor die Substanz in den kälteren Teil sublimiert. In Wasserstoffatmosphäre finden die Vorgänge 4 und 5 nicht statt. Dies erscheint auch durchaus verständlich, denn im reduzierenden Medium ist die Bildung eines FeJ_3 nicht möglich, so daß infolge hiervon auch die Entstehung einer Eisen(I)-verbindung (nach 3) ausbleibt.

Diese Erscheinungen waren unerwartet und die Mannigfaltigkeit der Verbindungen erscheint überraschend; indessen ist es möglich, die einzelnen Substanzen und Phasen näher zu charakterisieren. Besonders leicht gelingt dies beim Dicarbonyleisen(II)-jodid, das nicht nur analytisch genau erfaßt wurde, sondern auch durch sein chemisches Verhalten sich als Dicarbonylverbindung erweist. So entsteht mit Pyridin das bekannte tiefgrüne $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Pyr}_2\text{J}_2$, das erst bei weiterem Pyridinzusatz unter CO-Entbindung pyridinhaltiges Eisen(II)-jodid gibt. Mit o-Phenanthrolin erhält man leicht die stabile tiefrote Verbindung $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Phenanthrolin J}_2$ (vgl. Anm. 3, S. 295).

Weitere Versuche ergaben, daß das Dicarbonyljodid überhaupt verhältnismäßig leicht entsteht. So wird es durch Abbau aus dem Tetracarbonyljodid bereits erhalten, wenn man dieses bei Temperaturen um 80° trocken, oder in Lösungsmitteln, die wie Benzol, Cyclohexan u. a. bei etwa 80° siedend, zersetzt. Ferner kann man diese Substanz unter denselben Bedingungen (80°) auch unmittelbar durch Einwirken von Jod auf Eisenpentacarbonyl erhalten. Im allgemeinen sind solche Präparate allerdings nicht ganz analysenrein; aus naheliegenden Gründen ist der Kohlenoxydgehalt infolge weitergehender Zersetzung gewöhnlich etwas zu tief. Jedoch besteht kein Zweifel an der großen Bildungstendenz der Dijod-Dicarbonylverbindung unter den beschriebenen Umständen.

Das Dicarbonyleisen(I)-jodid ist zwar infolge seiner außerordentlichen Zersetzlichkeit unter normalen Bedingungen nicht haltbar. Seine Zusammensetzung ist aber analytisch sichergestellt; ebenso läßt sich zeigen, daß die Substanz infolge ihres großen Reduktionswertes bereits in verdünnt-salpetersaurer Lösung Silbernitrat zu Metall reduziert, eine Fähigkeit, die kohlenoxyd-

haltige Eisen(II)-verbindungen erst in neutraler, bzw. ammoniakalischer Lösung besitzen. Gegenüber den tief schwarzbraunen Kohlenoxydverbindungen ist das kohlenoxydfreie Eisen(I)-jodid leuchtend rot und zeigt gleichfalls die reduzierende Wirkung gegenüber Silbernitrat. Die Eisen(I)-verbindungen scheiden ferner mit Wasser Eisen(II)-hydroxyd unter gleichzeitiger Gasentwicklung (H_2) ab.

Das Dicarbonyleisen(I)-jodid ist in formaler Hinsicht ein Analogon zum Dinitrosоеisen(I)-jodid¹⁾, nur ist das letztere, bedingt durch den Charakter der Eisen-NO-Bindung, wesentlich stabiler. In beiden Fällen üben die „Neutralteile“ NO bzw. CO eine stark bathochrome Wirkung aus. Die Konstitution der Verbindungen ist noch nicht sichergestellt; möglicherweise liegt auch dimere Struktur $(CO)_2Fe \cdot J \cdot Fe(CO)_2$ vor.

Substanzen mit 1 bzw. 3 Mol CO pro Atom Eisen konnten außer dem direkten Abbau von Eisentetracarbonyljodid nicht erhalten werden. Nach den bisherigen Untersuchungen existieren sie nur, wenn sie infolge Komplexbildung stabilisiert sind, z. B. $Fe(CO)_3Hg_2J_2$ und $Fe(CO)Pyr_2J_2$ (vgl. Anm. 3, S. 295).

Es läßt sich somit feststellen, daß Eisen(II)-carbonyljodide in allen Stufen mit 1—5 Mol CO pro Atom Eisen existieren. Das hängt mit dem unpolaren Charakter der Eisen-Jod-Bindung zusammen, der zugleich die Existenz und Bildungsweise des Eisen(I)-jodids erklärt. Denn die Erscheinung, daß gelegentlich sogar das Jod vor dem Kohlenoxyd entbunden wird, ist bei anderen Halogeniden infolge der viel geringeren Deformierbarkeit der Elektronenhülle des Halogenions nicht zu erwarten. Bemerkenswert ist ferner, daß sich die Stabilitätsverhältnisse bei den Dicarbonyl-Eisen(II)-halogeniden gegenüber denen der Tetracarbonylverbindungen offensichtlich umkehren; denn das Dicarbonyljodid erweist sich als wesentlich labiler als das entsprechende Chlorid, wie es auch bei den „Molekülammoniakaten“ der Fall ist²⁾. Die Zahl der Carbonylhalogenide des Eisens ist nach diesen letzten Untersuchungen besonders stark angewachsen und wird nach den neueren Ergebnissen³⁾ nur von denen einiger Platinmetalle, speziell des Osmiums, noch übertroffen.

¹⁾ W. HIEBER u. R. NAST, Z. anorg. allg. Chem. **244** (1940), 23.

²⁾ W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. **130** (1923), 93.

³⁾ Nach noch unveröffentlichten Untersuchungen von H. STALLMANN, München.

Experimenteller Teil

Eisentetracarbonyljodid wird nach der früher beschriebenen Methode dargestellt. Es läßt sich gut beobachten, daß die Verbindung sublimiert, besonders im Vakuum bei etwas erhöhter Temperatur, z. B. ungefähr 40° .

Wird ein inniges Gemenge von Carbonyljodid und Kupferpulver auf etwa 40° im Kohlenoxydstrom erwärmt, so beobachtet man in einer vorgelegten Kältefalle die Abscheidung von Pentacarbonyl. Ein quantitativer Versuch, über den Umfang der Carbonylbildung ergab: 0,8334 g $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ lieferten 10,2% Eisen aus Pentacarbonyl, und 88,6% Eisen im Rückstand. Es ist wohl zu erwarten, daß die Carbonylbildung schon unter mäßigem Kohlenoxyddruck bei gewöhnlicher Temperatur erheblich begünstigt wird, aber auch von der Natur des zugesetzten Beimetalls abhängt.

Bei vergleichbaren Versuchen mit Eisentetracarbonylbromid — bei 40° und gewöhnlichem Kohlenoxyddruck — dagegen kein Eisenpentacarbonyl mehr erhalten.

1. Darstellung von Eisen(II)-jodid aus Eisentetracarbonyljodid

Zur Darstellung dieser Verbindung ist es wesentlich, das $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ verhältnismäßig rasch und gleichmäßig durch trockenes Erhitzen in indifferenter Atmosphäre (N_2 , CO_2) zu zersetzen. Man verwendet ein Verbrennungsrohr von 1—1,5 cm Durchmesser, in dem sich das Tetracarbonyljodid, eventuell zwischen 2 Pfropfen aus lockerer Asbestwolle, befindet und erhitzt im elektrischen Ofen auf etwa 200° . Je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens erhält man ein hell- bis dunkelrotes Präparat in feiner Verteilung, das pseudomorph nach dem ursprünglichen Carbonyljodid ist. Je niedriger die Darstellungstemperatur ist, desto größer ist der Verteilungsgrad des Präparats. Bei 200° wird bereits nach 10 Minuten das Kohlenoxyd entbunden, bei höherer Temperatur in noch kürzerer Zeit, bei 120° ist die Umwandlung derselben Menge (etwa 3 g) Ausgangsmaterial in kohlenoxydfreie Substanz erst nach etwa 45 Minuten vollendet.

Das so erhaltene FeJ_2 löst sich mit schwach gelber Farbe in Wasser.

Zur Eisenbestimmung kann man unmittelbar trocken erhitzen, wobei zuerst das Jod entweicht, hernach, bei starkem Glühen, entsteht Fe_2O_3 , das immer noch pseudomorph nach dem ursprünglichen Eisentetracarbonyljodid ist.

FeJ_2	Ber.	Fe 18,03	J 81,97
	Gef.	Fe 18,04	J 82,12.

Eisen(II)-bromid wird aus der Carbonylverbindung in völlig analoger Weise erhalten. Es fällt als blaß gelbgrünes, sehr hygroskopisches, äußerst fein kristallines Pulver an, das an der Luft rasch braun wird. Von den nach den sonst üblichen Verfahren dargestellten braunen Präparaten unterscheidet es sich durch seinen viel helleren Farbton.

FeBr ₂	Ber.	Fe 25,88	Br 74,12
	Gef.	Fe 25,74	Br 73,93.

2. Dicarbonyl-Eisen(II)-jodid

a) Darstellung aus $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ im Wasserstoffstrom

Zur Darstellung der Dicarbonylverbindung muß das Eisentetra-carbonyljodid wesentlich langsamer als im vorhergehenden Versuch erhitzt werden. Außerdem ist es notwendig, hierbei im Wasserstoffstrom zu arbeiten. Man verwendet ein Verbrennungsrohr (Quarzrohr) von etwa 2,5 cm Durchmesser und bringt etwa 1 g Ausgangsmaterial außerdem in ein Porzellanschiffchen, oder, noch günstiger, man breitet es in dünner Schicht auf eine für die Rohrweite zugeschnittene dünne Glasplatte (Objektträger) aus. Im elektrischen Ofen erwärmt man langsam auf 120°. Nach einiger Zeit beobachtet man, daß auffallenderweise gegen den Wasserstoffstrom eine anfangs hellrote, schließlich infolge größerer Schichtdicke dunkelbraune Substanz in äußerst feiner Verteilung sublimiert, die den ganzen hinter dem Ofen befindlichen Rohrteil (vgl. Abb. 1 bei a) gewissermaßen in gaskolloidem Zustand erfüllt und sich nach einiger Zeit dort niederschlägt.

Hat sich eine genügende Substanzmenge angesammelt, so läßt man erkalten und sammelt sie im Kohlendioxydgegenstrom. Die gebildete Menge der Dicarbonylverbindung ist im allgemeinen recht gering, denn der größte Teil des Ausgangsmaterials liegt natürlich als Eisen(II)-jodid an der ursprünglichen Stelle (auf dem Objektträger) vor; die thermische Zersetzung findet nur an der Oberfläche statt. So können in einem Ansatz nur bis zu 40 mg Substanz erhalten werden.

Die Verbindung löst sich in Wasser unter schwacher Gasentwicklung (CO) mit hellbrauner Farbe. Absoluter Alkohol löst ohne Gasentwicklung und diese Lösung gibt mit alkoholischer o-Phenanthrolinlösung den bekannten dunkelroten Niederschlag $\text{Fe}(\text{CO})_2$ Phenanthrolin J_2 . Mit Pyridin tritt sofort intensive Grünfärbung und starke Gasentwicklung auf.

0,0248 g Subst.: 0,00550 g Fe_2O_3 ; 0,03201 g AgJ; 3,02 cm³ CO (red.).

$\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}_2$.	Ber.	Fe 15,27%	CO 15,31%	J 69,42%
	Gef.	Fe 15,53%	CO 15,24%	J 69,77%.

b) Weitere Bildungsweisen des Eisendicarbonyljodids

Es hat sich ferner gezeigt, daß dieselbe Dicarbonylverbindung auch entsteht, wenn man festes Eisentetracarbonyljodid in einem Erlenmeyerkolben, in dem die Luft durch CO_2 entfernt wurde, bei 83° trocken erhitzt. Die Temperatur wird durch Eintauchen in ein Wasserbad hergestellt und hierauf unmittelbar das Ausgangsmaterial in das Gefäß geworfen. Das so erhaltene Präparat ist allerdings selten ganz analysenrein, die Kohlenoxydwerte schwanken zwischen 1,5—2,0 Mol CO/FeJ_2 . Das qualitative Verhalten der Substanz entspricht den beschriebenen Erscheinungen.

Zur gleichen Substanz gelangt man auch auf flüssigem Wege, nämlich wenn man hierfür Mittel verwendet, die wie Benzol, Hexan, Cyclohexan u. a. bei etwa 80° siedend. Man kocht in einem dreifach tubulierten Kolben unter Rückfluß, zweckmäßig wiederum in Kohlendioxydatmosphäre, und trägt Eisentetracarbonyljodid in das Mittel ein.

Ferner kann man auch von den Komponenten Eisenpentacarbonyl und Jod ausgehen, indem man ersteres zur siedenden Lösung von Jod in Benzol, Hexan u. dgl., oder am günstigsten Cyclohexan langsam hinzuließen läßt. Die hierbei anfallenden Präparate werden unmittelbar am angesetzten Schliffilter abgesaugt. Sie sind infolge außerordentlich feiner Verteilung pyrophor und verbrennen an der Luft unter Entwicklung von Joddämpfen direkt zu Fe_2O_3 .

3. Dicarbonyleisen(I)-jodid

Erhitzt man im oben beschriebenen Versuch (2a) Eisentetracarbonyljodid im CO_2 -Strom (an Stelle von Wasserstoff), so beobachtet man nicht mehr die „Diffusion“ einer Substanz gegen den Gasstrom. Vielmehr wird vom Kohlendioxydstrom in feinsten Verteilung ein Präparat mitgeführt, das sich hinter der Ausgangssubstanz, jedoch bereits außerhalb der Erhitzungszone niederschlägt (vgl. Abb. 1, bei b). Es erweist sich daher als zweckmäßig, an das Quarzrohr, unmittelbar hinter dem Ofen, mittels Schliff eine kleine Birne anzuschließen. In dieser schlägt sich alsdann beim Auftreffen des Gasstromes auf die Glaswandung des Kölbchens der größte Teil der mitgeführten Substanz nieder. Mit wäßrigem Pyridin scheidet die äußerst zersetzliche Verbindung unter Gasentwicklung grünes Eisen(II)-hydroxyd ab.

0,0173 g Subst.: 0,00575 g Fe_2O_3 ; 0,0171 g AgJ .

$\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$	Ber.	Fe 23,39 %	J 53,15 %
	Gef.	Fe 23,23 %	J 53,37 %

Eine Absolutanalyse sämtlicher Bestandteile, einschließlich des Kohlenoxyds, war infolge der großen Empfindlichkeit der Verbindung nicht möglich. Es wurde daher auch noch eine Verhältnisanalyse durchgeführt:

Gef. 0,00185 g Fe_2O_3 ; 0,00529 g AgJ ; 1,084 cm³ CO (red.). Hiernach verhalten sich $\text{Fe} : \text{J} : \text{CO} = 1 : 0,96 : 2,06$.

Das Verhältnis Eisen:Jod fiel manchmal etwas zu hoch aus, und zwar infolge einer spurenhafte Beimengung von gleichzeitig entstandenem Dicarbonyleisen(II)-jodid.

4. Charakterisierung des Rückstandes, Eisen(I)-jodid

Läßt man das bei der thermischen Zersetzung im Kohlendioxydstrom (Versuch 3) auf der Glasplatte hinterbleibende fast schwarze Reaktionsprodukt in Kohlendioxydatmosphäre erkalten, so treten — oft plötzlich — unter Erwärmung violette Joddämpfe auf. Zur Untersuchung dieses Produkts wurde in einem besonderen Versuch das Ausgangsmaterial (Eisentetracarbonyljodid) in möglichst dünner Schicht auf die Glasplatte aufgetragen, da sich ergeben hat, daß die thermische Zersetzung in kohlenoxydärmere Substanzen nur an der Oberfläche erfolgt. Sobald keine Dicarbonylverbindung mehr sublimiert, wird die Substanz samt Objektträger in ein zweites durch Hahn einseitig verschlossenes Schliffrohr (stets im Kohlendioxydstrom) gebracht und dieses alsdann mit einer mit Hahn versehenen Kappe verschlossen. Nun läßt man nach Herstellung geringen Unterdrucks im Rohr salpetersaure Silbernitratlösung einfließen und bestimmt Eisen und Jod:

Gef. 0,02727 g Fe_2O_3 ; 0,1849 g AgJ ;

Hiernach verhalten sich:

$$\text{Fe} : \text{J} = 1 : 2,3.$$

Je geringer die Menge des Ausgangsmaterials ist, desto größer ist der Jodgehalt des thermischen Zersetzungsproduktes, das indessen stets noch reichlich Eisen(II)-jodid neben Eisen(III)-jodid enthält. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den Literaturangaben über die mögliche Existenz eines nur bei hoher Temperatur bestehenden Eisen(III)-jodids, das beim Abkühlen zerfällt¹⁾.

Man beobachtet ferner auch unter und unmittelbar hinter dem Objektträger die Bildung eines hellroten, äußerst zersetzlichen Niederschlags. Es handelt sich hierbei um das kohlenoxydfreie Eisen(I)-jodid, dem Zersetzungsprodukt von Dicarbonyleisen(I)-jodid, wie eine Verhältnisanalyse ergeben hat. Zur Charakterisierung

¹⁾ Vgl. GMELIN, Handbuch der anorg. Chem., 8. Auflage (1932), System Nr. 59, Eisen (B), S. 344.

bringt man nach beendeter Reaktion die nur in einer Menge von wenigen mg entstandene Substanz unmittelbar in salpetersaure Silbernitratlösung:

Gef. 0,00633 g Fe_2O_3 ; 0,01859 g AgJ.

Hiernach verhalten sich: $\text{Fe} : \text{J} = 1 : 0,998$.

Zusammenfassung

Beim thermischen Abbau des Eisentetracarbonyljodids $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ bilden sich schrittweise Verbindungen niedrigerer Kohlenoxyd- und Halogenierungsstufen. Neben dem vorwiegenden Zerfall in die Komponenten FeJ_2 und Kohlenoxyd tritt unter verfeinerten Bedingungen primär das Dicarbonyljodid $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}_2$ auf; ferner entsteht, je nach der Natur des im Reaktionsraum vorhandenen indifferenten Gases (H_2 oder N_2 , CO_2), Dicarbonyleisen(I)-jodid $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$ neben Eisen(III)-jodid; schließlich gelangt man zum kohlenoxydfreien Eisen(I)-jodid FeJ . Die Erscheinungen, die andere Eisendicarbonylhalogenide nicht zeigen, stehen mit dem unpolaren Charakter der Eisen-Jod-Bindung in Zusammenhang, besonders die Beobachtung, daß gelegentlich sogar Jod vor Kohlenoxyd entbunden wird. Konstitutionell läßt sich das Dicarbonyleisen(II)-jodid dem entsprechenden Chlorid und den analogen CO-Verbindungen der Halogenide 2wertiger Platinmetalle an die Seite stellen; der labilen Dicarbonyleisen(I)-verbindung entspricht formal das früher untersuchte beständige Dinitrosoeisen(I)-jodid $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{J}$.

Für die Unterstützung dieser Arbeit sprechen wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bund der Freunde der Technischen Hochschule München unseren verbindlichsten Dank aus.

München, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. September 1940.

Über Metallcarbonyle. XXXIV¹⁾

Das System Eisen(II)-jodid-Kohlenoxyd

(Über den Verlauf der Reaktion eines Gases
mit einem festen Stoff)

Von W. HIEBER und H. LAGALLY²⁾

Mit 5 Abbildungen im Text

Bisherige Ergebnisse

In früheren Abhandlungen über „Die Thermochemie der Eisen(II)-halogenide und ihrer Kohlenoxydverbindungen“ und über die „Gitterenergien der freien Eisen(II)-halogenide und die Natur des Radikals $\text{Fe}(\text{CO})_4$ “³⁾, wurde festgestellt, daß die molekularen Bildungswärmen der Eisentetracarbonylhalogenide, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hal}_2$, aus Eisen(II)-halogenid und 4 Mol Kohlenoxyd mit $17,8 \rightarrow 28,3 \rightarrow 38,94$ Kal/Mol in der Reihe Chlorid \rightarrow Bromid \rightarrow Jodid sehr stark abgestuft sind. Unter Berücksichtigung weiterer Gesichtspunkte über die Stabilität von Komplexen konnten folgende verfeinerte Aussagen über die Struktur dieser Verbindungen gemacht werden³⁾: Die Halogenatome sind in den Eisentetracarbonylhalogeniden stärker polarisiert als in den vergleichbaren Komplexen des Vierertyps etwa mit Pyridin oder Ammoniak als Liganden an Stelle des Kohlenoxyds. Die Anlagerung der vier Kohlenoxydmoleküle an die Eisenhalogenide beeinflußt den Polarisationszustand der Halogenatome, d. h. die Bindung Eisen-Halogen nicht, wie es sonst bei den Verbindungen vom Tetrammintyp der Fall ist. Daher nimmt der unpolare Charakter dieser Kohlenoxydhalogenide vom Chlorid zum Jodid erheblich zu. Das Chlorid, das auch bei gewöhnlicher Temperatur schon instabil

¹⁾ XXXIII. Mitteilung, vgl. vorstehende Abhandlung.

²⁾ D. 91.

³⁾ W. HIEBER u. Mitarb., Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40 (1934), 291—293 und 287—291.

ist, besitzt noch mehr salzartige, das Jodid schon fast ideal unpolare Struktur, entsprechend dem in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen chemischen Verhalten. Damit stimmt ferner das magnetochemische Verhalten gut überein, wonach bereits beim Bromid ein geringer Paramagnetismus auf leicht eintretende Zersetzung in FeBr_2 hinweist, während das Jodid einwandfrei diamagnetisch ist¹⁾.

Obwohl die Tetracarbonyleisen(II)-halogenide ausgeprägt exotherm sind, gelang es bisher nicht, sie unmittelbar aus Eisen(II)-halogeniden und Kohlenoxyd darzustellen. So erklärt sich auch die verhältnismäßig späte Entdeckung dieser Verbindungsklasse. Ferner stehen diese Verhältnisse in Gegensatz zu den allgemeinen Erfahrungen, z. B. auf dem Gebiet der Ammoniakatchemie.

Die Hochdrucksynthese von Eisentetracarbonyljodid

1. Allgemeine Beobachtungen und Verfahren

Es lag die Vermutung nahe, daß die Reaktion des Kohlenoxyds mit Eisen(II)-halogeniden, wie auch sonst bei der Synthese von Metallcarbonylen oder Ammoniakaten u. a., lediglich von der Konzentration, d. h. dem Druck des Kohlenoxyds abhängt und daß dieser hierbei einen gewissen Mindestbetrag besitzen muß. So ergab sich die Aufgabe, den Grenzwert dieser Kohlenoxydkonzentration festzustellen, der zur Bildung der Kohlenoxydverbindungen des Eisenjodids gerade notwendig ist. Die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen(II)-jodid unter Druck ergab tatsächlich die prinzipielle Möglichkeit, auf diesem Wege Eisentetracarbonyljodid darzustellen, gemäß dem Vorgang



Zur Untersuchung dient das schon früher beschriebene Hochdruckverfahren. Die Temperatur beträgt in allen Fällen 18° bis 20°. Überraschenderweise schwankte jedoch, wie sich bald zeigte, die Menge des aus seinen Komponenten bei höherem Kohlenoxyddruck gebildeten Eisentetracarbonyljodids willkürlich und sehr erheblich je nach den Bedingungen, obwohl die genaue Untersuchung stets ergab, daß das Reaktionsprodukt lediglich aus Eisen(II)-jodid und Eisencarbonyljodid besteht, die Bildung von

¹⁾ W. KLEMM u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. **201** (1931), 16.

Zwischenprodukten mit weniger als 4 Mol Kohlenoxyd pro Atom Eisen hierbei also nicht in Frage kommt. Diese Beobachtung, die scheinbar im Widerspruch zur Phasenregel steht, führte dazu, nach jedem einzelnen Druckversuch den Umfang der Reaktion in Abhängigkeit vom Druck oder anderen Faktoren festzustellen. Die Menge Eisenjodid wurde hierbei immer nur so groß gewählt, daß der Druckabfall infolge der Carbonylbildung während der Reaktion gegenüber dem Anfangsdruck nicht ins Gewicht fällt. Der Gehalt an Eisentetracarbonyljodid im Bodenkörper wurde nach jedem Versuch durch Gewichtszunahme infolge gebundenen Kohlenoxyds, wie insbesondere durch gasanalytische Bestimmung des Kohlenoxyds, das durch Pyridinzersetzung ausgetrieben wird, ermittelt.

2. Zeitverlauf der Reaktion bei konstantem Druck

Zunächst wurde untersucht, ob der Umfang der Carbonyljodidbildung lediglich von der Dauer der Einwirkung des Kohlenoxyds auf Eisen(II)-jodid bei höherem, aber stets kon-

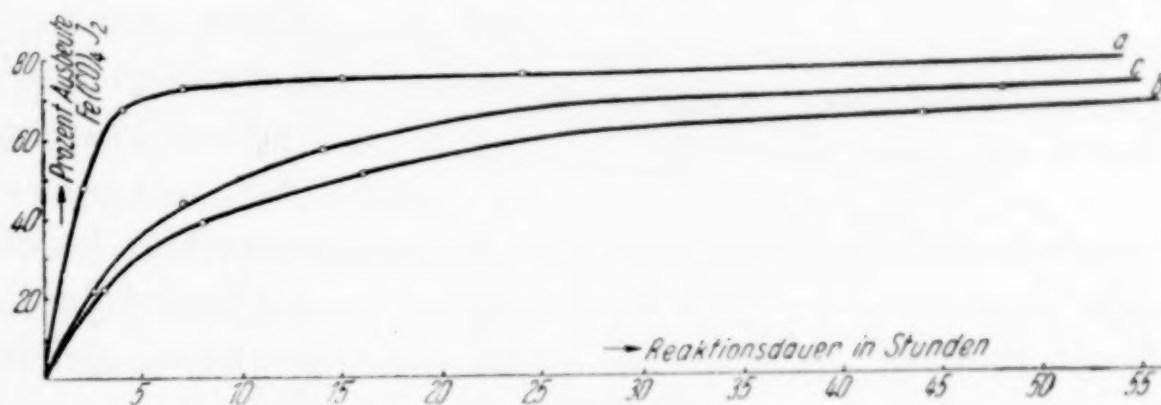


Abb. 1. Abhängigkeit der entstehenden Menge Eisentetracarbonyljodid von der Reaktionsdauer bei konstantem Druck

stantem Druck (immer bei gewöhnlicher Temperatur) abhängt. Die Verfolgung des Zeitverlaufs der Reaktion hat nun ergeben, daß die Menge gebildeten Carbonyljodids nur anfangs rasch zunimmt, um hernach einem Grenzwert zuzustreben, von dem ab ein weiteres Fortschreiten nicht mehr ins Gewicht zu fallen scheint. Im einzelnen ist jedoch der Reaktionsverlauf von der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials abhängig, so daß es sich als notwendig erwies, bei der Durchführung einer bestimmten Versuchsreihe ein Eisen(II)-jodid derselben Herkunft, dargestellt durch thermische Zersetzung von Eisencarbonyljodid, zu verwenden. Wie die Kurve *a* der Abb. 1 zeigt, wird der Endwert der Carbonyljodidausbau für das betreffende Ausgangsmaterial (FeJ_2) bei stets gleichem Kohlenoxyd-

druck von 120 Atm. praktisch nach längstens 15 Stunden erreicht. Bei Präparaten anderer Herkunft — Kurve *b* und *c*, Abb. 1 — ist der zeitliche Verlauf der Reaktion zwar jeweils verschieden, jedenfalls wird aber die Änderung im Mengenumsatz mit fortschreitender Reaktionsdauer immer geringer, so daß sie zuletzt praktisch vernachlässigt werden kann.

Es liegt somit lediglich eine Abhängigkeit im Umfang der Bildung des Reaktionsprodukts vom Verteilungszustand des betreffenden Eisenjodids vor; wie so oft handelt es sich um eine „Erhöhung der Reaktionsfähigkeit durch Auflockerung“, denn die Eisen(II)-jodidproben *b* und *c* waren schon mehr gesintert, also weniger aktiv, als Präparat *a*, der Grenzwert der Reaktion wird daher dort erst nach längerer Zeit erreicht¹⁾.

3. Druckabhängigkeit der Bildung von Eisentetracarbonyljodid aus den Komponenten

Es war nun die wichtige Frage zu prüfen, inwieweit der Umfang der Carbonyljodidbildung selbst druckabhängig ist.

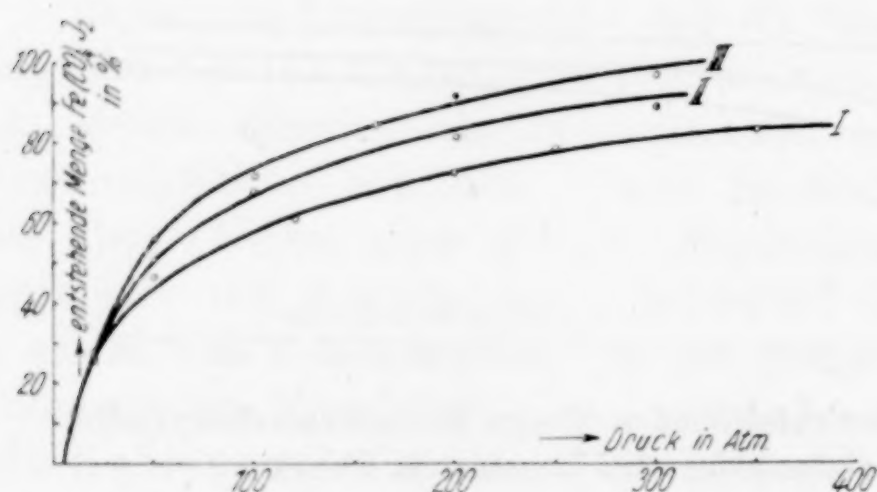


Abb. 2. Abhängigkeit der entstehenden Menge Eisentetracarbonyljodid vom Druck (bei konstanter Zeit)

Hierzu wurden immer mit ein und demselben Präparat²⁾

Serienversuche ausgeführt, bei denen der Einfluß der Temperatur gleichfalls dadurch ausgeschaltet war, daß sämtliche Versuche bei Zimmertemperatur gemacht wurden. Im Sinne der obigen

Ausführungen konnte angenommen werden, daß längstens nach 48 Stunden die Reaktion praktisch zum Stillstand gekommen war; der einzelne Ansatz wurde dementsprechend nach etwa 2 Tagen aufgearbeitet. Tatsächlich zeigte sich eine Druckabhängigkeit der Menge gebildeten Carbonyljodids. Im Diagramm (Abb. 2) ist

¹⁾ Auf weitere Einzelheiten im Zeitverlauf der Reaktion, auch betreffend des Auftretens gewisser Unregelmäßigkeiten hierbei, soll nicht eingegangen werden.

²⁾ Im folgenden als Präparat I, II und III gekennzeichnet, wobei Nr. I neu hergestellt, II und III mit *b* und *c* der vorhergehenden Reihe (siehe oben) identisch waren.

rein empirisch für jeden der 3 Fälle die Ausbeute in % Tetracarbonyljodid, also das Verhältnis $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ gef./ $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ ber., gegen den Druck aufgetragen. „ $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ ber.“ bedeutet dabei die Menge, die man bei völliger Umwandlung des angewandten Eisenjodids in Tetracarbonyljodid erhalten würde. Stellt man nun den Wert des obigen Quotienten in Abhängigkeit vom Logarithmus des Drucks dar, so erhält man für jede Versuchsreihe eine Gerade (Abb. 3). Die 3 Geraden unterscheiden sich untereinander nur durch ihre Neigung; ihr idealer Verlauf weist im übrigen schon angesichts der experimentellen Schwierigkeiten exakter quantitativer Druckversuche auf eine Gesetzmäßigkeit hin. Es muß nämlich, um die gleiche Zunahme an Umsatz zu erzielen, der Druck um so mehr gesteigert werden, je größer der herrschende Druck bereits ist¹⁾. Zum Beispiel werden vom Präparat der Versuchsreihe I bei 9 Atm. 10% Ausbeute erhalten, um 15% zu erreichen, müssen 12 Atm. angewendet werden, also eine Drucksteigerung von 3 Atm. (entsprechend 33%); bei 250 Atm. erzielt man 80% Ausbeute, um nun 85% zu erhalten, benötigt man bereits 395 Atm., also sogar eine Druckerhöhung von 145 Atm. (entsprechend 58%). Aus jeder Versuchsreihe wurde in bekannter Weise die betreffende Gleichung der logarithmischen Geraden abgeleitet:

$$\text{I: } m = 47,1 \cdot \log p - 35,7$$

$$\text{II: } m = 54,38 \cdot \log p - 41,85$$

$$\text{III: } m = 57,1 \cdot \log p - 43,07$$

in der m den Quotienten $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ gef./ $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ ber., d. h. % Ausbeute bedeutet. Die folgende Tabelle 1 enthält die danach für den zugehörigen Druck gefundenen und berechneten Werte (abgerundet).

¹⁾ Hierbei ergibt sich $\frac{dp}{dm} = p \cdot k$, wobei m den prozentualen Gehalt an gebildetem Eisentetracarbonyljodid, p den CO-Druck angibt; integriert: $\ln p = k \cdot m + c$; für $m = 0$ ist $\ln p_0 = c$, also $k \cdot m = \ln \frac{p}{p_0}$.

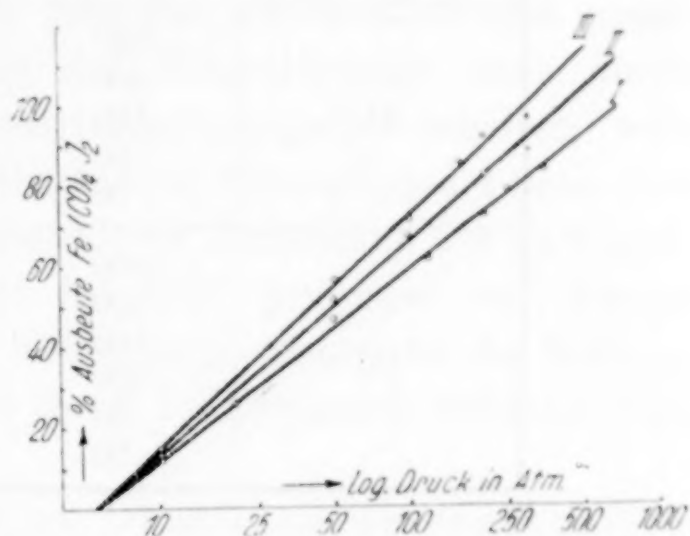


Abb. 3. Abhängigkeit der entstehenden Menge Eisentetracarbonyljodid vom Logarithmus des Druckes

Tabelle 1

Präparat Nr.	Druck	% Ausbeute gef.	% Ausbeute ber.
I	350	83	84
	250	78	77
	200	72	73
	120	61	62
	50	46	44
	20	26	26
	10	12	11
II	300	88	93
	200	82	83
	100	67	67
	50	51	51
	10	12	12
III	300	96	100
	200	91	90
	160	85	84
	100	71	72
	50	56	55
	10	14	14

Die Übersicht zeigt die gute Übereinstimmung der theoretischen mit den experimentell festgestellten Werten. Eine Abweichung von nur wenigen Prozenten (gewöhnlich unter 3%) muß natürlich als Versuchsfehler gewertet werden¹⁾.

4. Folgerungen. Zersetzungsdruck der Verbindung Eisentetracarbonyljodid²⁾

Man kann somit für jeden Fall auf die Grenzwerte des Drucks extrapolieren, bei dem die quantitative Umsetzung des Eisen(II)-jodids in die Carbonylverbindung — nämlich nach etwa 48 Stunden — bei Zimmertemperatur eintritt. Er beträgt für Präparat I 760 Atm., für Präparat II 406 Atm. und für Präparat III 302 Atm. Insbesondere ergibt sich aus jeder der 3 Gleichungen, daß unterhalb eines Druckwertes von 5,6 Atm. überhaupt keine Bildung der Kohlenoxydverbindung mehr zu erwarten ist. Die genauen unteren Grenzwerte errechnen sich nämlich jeweils zu 5,73 Atm. für I, 5,88 Atm. für II und 5,6 Atm. für III, stehen also wieder untereinander in recht guter Übereinstimmung.

¹⁾ Die Abweichungen bei den höchsten Drucken sind wohl prinzipieller Natur, vgl. hierüber S. 317.

²⁾ Herrn Prof. Dr. C. A. KNORR sind wir für wertvolle Hinweise bei der Diskussion der experimentellen Ergebnisse zu Dank verbunden.

Aus den Versuchsergebnissen, die jeweils für ein Präparat derselben Herkunft gelten, läßt sich der Schluß ziehen, daß es sich hierbei um Oberflächeneigenschaften handelt. Mit den Darstellungsbedingungen des Präparats ändert sich auch der Verteilungszustand. Besonders grobkörniges Eisen(II)-jodid erhält man, wenn dieses nach der sonst üblichen Methode aus Metall und freiem Jod dargestellt wird; mit einem solchen Präparat beträgt z. B. die Ausbeute an Eisentetracarbonyljodid bei 200 Atm. nach 48 Stunden nur 42%, d. h. sie ist noch erheblich geringer, als in allen drei untersuchten obigen Fällen, in denen das Eisen(II)-jodid stets durch thermische Zersetzung von Eisentetracarbonyljodid erhalten war. Umgekehrt konnte festgestellt werden, daß ein Eisen(II)-jodid besonders feiner Verteilung, wie es durch thermische Zersetzung des Carbonyljodids durch nur kurzes Erhitzen bei 120° gewonnen war, bereits unter einem Druck von 120 Atm. Kohlenoxyd quantitativ die Kohlenoxydverbindung gibt, und zwar in einem Dauerversuch während etwa 110 Stunden¹⁾.

Um diese so stark variierenden Oberflächeneigenschaften des festen Stoffes auszuschalten, wurde nun ein Druckversuch mit einer Lösung von Eisenjodid in einem indifferenten Mittel, und zwar in Äther ausgeführt. Ein Vorversuch ergab tatsächlich schon nach 10 Stunden bei einem Druck von 110 Atm. quantitative Umsetzung. Im gelösten System ist es somit möglich, experimentell den Druck zu ermitteln, bei dem die Bildung der Verbindung Eisentetracarbonyljodid gerade zu erwarten ist. Solche Versuche bestätigen, daß der Zersetzungsdruck dieser Substanz bei Zimmertemperatur zwischen 6,1 und 6,3 Atm. liegt, d. h. bereits innerhalb dieser Druckgrenzen verläuft die Bildung der Kohlenoxydverbindung quantitativ. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den rechnerisch aus der Gleichung der logarithmischen Geraden ermittelten Werten, die so zuerst diese wichtige Konstante lieferten.

5. Diskussion der Ergebnisse

Die beschriebenen Ergebnisse befinden sich nur scheinbar in Widerspruch mit der Phasenregel; denn für das System Eisen(II)-jodid-Kohlenoxyd, bestehend aus 2 Komponenten und 3 Phasen,

¹⁾ Bei den obigen Präparaten, Abs. 2 (S. 307) in Abb. 1, würde sich auch nach 110 Stunden die Ausbeute an Eisentetracarbonyljodid immer noch nicht wesentlich erhöhen.

ergibt sich nur eine Freiheit. Diese ist durch die Temperatur festgelegt. Daher sollte oberhalb eines bestimmten Mindestdruckes sämtliches Eisenjodid in die Carbonylverbindung übergehen. Wie aber Abb. 1 zeigt, nimmt der Umsatz auch nach längerer Reaktionsdauer immer noch zu, und zwar um so mehr, je weniger aktiv das Ausgangsmaterial ist; der Auslauf der Kurve *b* und *c* ist daher mehr geneigt als bei *a*. Es läßt sich extrapolieren, daß nach sehr langer Reaktionsdauer letzten Endes bei den angewandten Drucken, wie auch bei jedem anderen oberhalb des Mindestdrucks, quantitative Umsetzung erreicht wird. Damit ist aber der Phasenregel in jeder Hinsicht genügt.

Bedeutend schwieriger und vorläufig noch nicht definitiv zu erklären ist das Problem der einfachen logarithmischen Gesetzmäßigkeit, wie auch die Frage, warum die Diffusion des Kohlenoxyds in das Eisenjodidteilchen nach einer gewissen Zeit praktisch zum Stillstand kommt. Sicher stehen beide Tatsachen in genetischem Zusammenhang, dessen Ursache wohl raumchemische Gesichtspunkte sind. Für den Verlauf der Vorgänge ist die gleichmäßige Verteilung des Präparats wichtig; wie schon eingehend betont wurde, ist das verwendete Eisenjodid pseudomorph nach dem ursprünglichen Tetracarbonyljodid, außerdem spielt sicher eine Rolle, daß das Eisen(II)-jodid ein Schichtgitter besitzt. Man kann sich die Einwirkung des Kohlenoxyds etwa so vorstellen, daß auf der Oberfläche eines Eisenjodidteilchens durch Einwirkung von Kohlenoxyd bei genügendem Druck eine Schicht Carbonylverbindung gebildet und deren weitere Entstehung nach dem Innern des Teilchens zunehmend erschwert wird; denn die Raumbeanspruchung der entstehenden Substanz — Eisentetracarbonyljodid hat nämlich ein erheblich größeres Molvolumen ($148,4 \text{ cm}^3$) als Eisen(II)-jodid ($58,2 \text{ cm}^3$)¹⁾ — ist viel größer als das Volumen des ursprünglichen Materials, und so steigt der Druck im Innern des Teilchens stark an. Damit wird offenbar dem weiteren Eindiffundieren des Kohlenoxyds in den noch unveränderten Eisenjodidkern zunehmender Widerstand geleistet, der vom äußeren Druck wie von der mechanischen Beschaffenheit des Teilchens abhängt. Es bildet sich also eine Eisenjodidkruste um den noch unveränderten Eisenjodidkern im Innern des Teilchens. Für die Ursache, warum diese Diffusion praktisch zum Stillstand kommt und die gefundenen Ausbeuten an Eisentetra-

¹⁾ W. HIEBER u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. **190** (1930), 215.

carbonyljodid bei veränderlichem Druck im logarithmischen Verhältnis stehen, gibt es verschiedene Deutungsmöglichkeiten, über die erst weitere Versuche, welche voraussichtlich mit großen experimentellen Schwierigkeiten verknüpft sind, entscheiden können.

Ebenso begegnet die Ermittlung des Zersetzungsdrucks für andere Temperaturen als Grundlage für weitere thermochemische Auswertungen erheblichen Schwierigkeiten.

Experimenteller Teil

1. Darstellung des Ausgangsmaterials

Das Eisen(II)-jodid wurde für die Versuchsserien I—III (S. 308) durch thermische Zersetzung von Eisentetracarbonyljodid dargestellt. Der Verteilungszustand der Präparate hängt nicht nur von der Erhitzungsdauer des Carbonyljodids ab, sondern auch wesentlich von der Beschaffenheit (Korngröße) dieser wohldefinierten Ausgangssubstanz selbst. In dieser Beziehung waren die bei den Versuchsserien verwandten Präparate verschieden; die Dauer der thermischen Zersetzung jeweils ein und desselben Eisentetracarbonyljodids schwankte zwischen 2 und 3 Stunden. Diese so erhaltenen Substanzen liegen in äußerst feiner Verteilung pseudomorph nach dem ursprünglichen Carbonyljodid vor. Je länger die Erhitzungsdauer, desto mehr sintert die Substanz zusammen.

Bezüglich der Darstellung von Eisenjodid aus den Elementen sei auf die Literatur verwiesen¹⁾. Das hierbei erhaltene Präparat fällt in harten groben Stücken kristalliner Struktur an.

2. Durchführung der Druckversuche

Die Durchführung der Druckversuche erfolgt grundsätzlich in derselben Weise, wie es schon früher²⁾ beschrieben wurde. Dieselben mit Kupfer ausgekleideten Stahlautoklaven fanden Verwendung. Die Kondensation des Kohlenoxyds erfolgt gleichfalls gemäß der früheren Vorschrift. Dagegen erübrigt es sich, den Autoklaven während des Versuchs rotieren zu lassen.

¹⁾ Vgl. GMELIN, Handbuch der anorg. Chemie, 8. Aufl., System Nr. 59 Eisen (B), S. 363.

²⁾ W. HIEBER u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. 240 (1939), 266; 243 (1939), 156.

a) Qualitative Versuche

Für die einzelnen Versuche wurde die Substanz in Einsatzgläschen in den Autoklaven eingebracht. Für qualitative Zwecke genügt es, hierzu nur 4 cm hohe zylindrische Gefäße mit Stiel zu verwenden (Abb. 4). Um das empfindliche Eisenjodid vor Zersetzung zu schützen, wurde der Autoklav vor dem Einbringen der Substanz mit trockenem Kohlendioxyd gefüllt. Das Einsatzgläschen mit Substanz wird rasch eingeführt und der Autoklav in üblicher Weise verschlossen. Vor dem Einlassen des Kohlenoxyds wird Kohlendioxyd durch Evakuieren entfernt.



Abb. 4
Einsatz-
gläschen

Das nach den älteren Darstellungsverfahren aus den Komponenten hergestellte Eisen(II)-jodid wurde in einer Reihe qualitativ ausgeführter Versuche einem Kohlenoxyddruck von 50—320 Atm. ausgesetzt, und zwar stets bei Zimmertemperatur (18°). Nach 24—48 Stunden war die Bildung von Eisentetracarbonyljodid in wechselnden Mengen eingetreten; eine völlige Umwandlung in die Carbonylverbindung konnte nicht beobachtet werden. Nach dem Öffnen des Autoklaven zeigte sich gewöhnlich, daß die inneren Partien des Präparates aus noch unverändertem Eisen(II)-jodid bestanden. Die Bildung weiterer Produkte, z. B. mit anderem Kohlenoxydgehalt, kommt nicht in Frage; der Bodenkörper besteht nur aus Eisen(II)-jodid und Tetracarbonyljodid. Dies bestätigt nicht nur die mikroskopische Beobachtung, sondern auch das chemische Verhalten der Substanz, das typisch für ein Gemenge aus den genannten Bestandteilen war. Besonders vorteilhaft für die Identifizierung des Carbonyljodids erwies sich wiederum sein Verhalten gegenüber Pyridin, das bekanntlich unter intermediärer Bildung der tiefgrünen Verbindung $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Pyr}_2\text{J}_2$ das Kohlenoxyd vollständig austreibt.

b) Quantitative Versuche

Bei den quantitativen Druckversuchen wurde gleichfalls wie früher (vgl. Anm. 2, S. 313) ein dickwandiges Einsatzgefäß von 9,5 cm Höhe und 2,2 cm Durchmesser verwendet. Das Eisenjodid wird in dünnwandigen Ampullen eingewogen, in die das Präparat in trockenem Stickstoffgegenstrom eingefüllt wird. Der verhältnismäßig lange Fortsatz der Ampulle wird beim Schließen des Autoklaven durch den Thermometerstutzen zertrümmert, und zwar unter völliger

Zersplitterung des ganzen Kölbchens, jedoch ohne Zerstörung des Einsatzzylinders. Die Tara desselben, samt der mit Substanz beschickten Ampulle wurde vor jedem Druckversuch festgestellt. Die Luft im Reaktionsraum muß ebenso wie bei den qualitativen Versuchen sorgfältig durch Kohlendioxyd verdrängt werden. Vor Aufpressen des Kohlenoxyds wird wiederum evakuiert und wie üblich verfahren.

Um nach jedem Versuch quantitativ den Umfang der Carbonyljodidbildung festzustellen, wurde sowohl die Gewichtszunahme durch Wägung des ganzen Einsatzzylinders samt Inhalt bestimmt, wie auch der Kohlenoxydgehalt durch Zersetzung mit Pyridin gasanalytisch ermittelt. Zu dieser Bestimmung des Kohlenoxyds wird der Einsatzzylinder mit einem Gummistopfen mit 2 Bohrungen verschlossen. Die eine Bohrung trägt eine kleine Bürette (*b*), die andere ein Verbindungsstück, das unter Zwischenschaltung eines Schwanzhahnes (*s*), mit dem oberen Ende einer Gasbürette (*g*) verbunden ist. Durch entsprechende Hahnstellung wird die Luft aus der Gasbürette entfernt und im ganzen System Atmosphärendruck hergestellt. Hernach leitet man die Zersetzung durch Einlassen von Pyridin aus der Bürette *b* ein. Ist die Reaktion beendet, so ergibt sich aus dem abgelesenen Gasvolumen, abzüglich dem Volumen der zugesetzten Pyridinmenge die entwickelte Menge (cm^3) Kohlenoxyd.

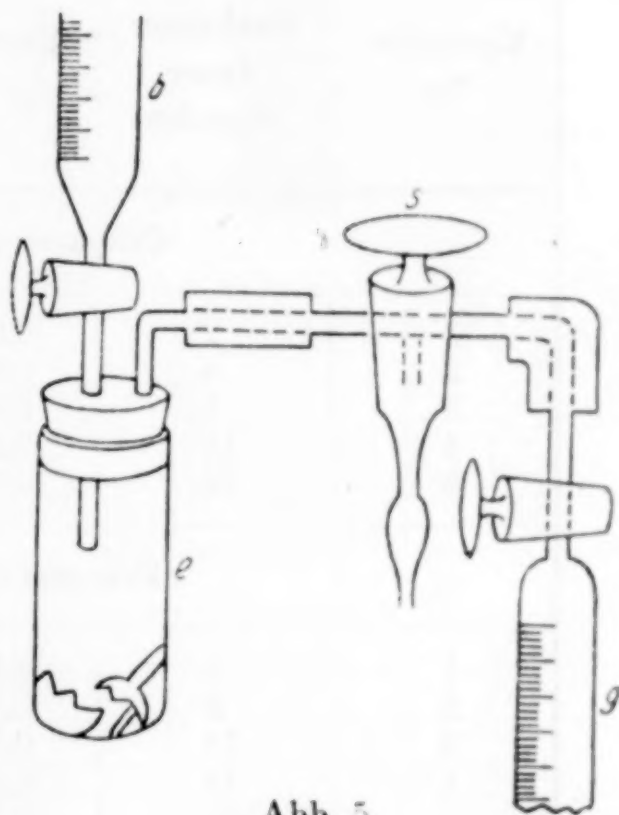


Abb. 5

Apparatur zur Bestimmung
des CO-Gehaltes

3. Feststellung des Zeitverlaufs der Kohlenoxydanlagerung an Eisen(II)-jodid

Bei sämtlichen Präparaten *a*, *b* und *c* wurde festgestellt, nach welcher Zeit die Carbonylreaktion bei einem bestimmten Druck praktisch die größtmögliche Menge an Tetracarbonyljodid liefert. Sämtliche Versuche wurden bei Zimmertemperatur und einem Druck

von 120 Atm. (Präparat *a*) bzw. 100 Atm. (*b* und *c*) ausgeführt. Die Ergebnisse enthält die Tabelle 2 (auf 1 Dezimale errechnet). Auf die Feststellung der Gewichtszunahme bei den einzelnen Versuchen wurde verzichtet, zumal die gasanalytischen Kohlenoxydwerte naturgemäß zuverlässiger sind.

Tabelle 2

(Einzelwerte zum Diagramm Abb. 1)

Abhängigkeit der entstehenden Menge Eisentetracarbonyljodid von der Reaktionsdauer. Druck 120 bzw. 100 Atm.

Versuchs-Nr.	Reaktionsdauer (Stunden)	Einwaage g FeJ_2	Aus Pyridinzersetzung erhaltene $\text{cm}^3 \text{CO}$ (red.)	Umsatz % $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$
Präparat <i>a</i> (120 Atm.)				
1	2	0,0697	9,6	47,9
2	4	0,0711	13,9	67,7
3	6,5	0,0700	14,7	72,5
4	15	0,0833	18,1	75
5	24	0,3461	75,1	75,6
Präparat <i>b</i> (100 Atm.)				
1	3	0,1110	7,1	22,1
2	8	0,1681	19,1	39,3
3	16	0,1178	17,3	51,0
4	44	0,1282	24,1	65,1
5	120	0,1927	44,2	79,2
Präparat <i>c</i> (100 Atm.)				
1	2,5	0,1569	9,9	21,8
2	7	0,1882	23,7	43,5
3	14	0,1211	20,0	57,2
4	48	0,2158	44,4	71,2
5	110	0,1866	44,6	84,6

4. Versuche über den Umfang der Carbonyljodidbildung in Abhängigkeit vom Druck

Mit jedem der drei durch thermische Zersetzung von Eisentetracarbonyljodid gewonnenen Präparate (FeJ_2), wurde eine Serie von Versuchen unter wechselnden Kohlenoxyddrucken durchgeführt.

Die Versuchsergebnisse enthält die folgende Tabelle 3.

Tabelle 3

(Einzelwerte zu Tabelle 1, Seite 310, Diagramm 2 und 3)

Abhängigkeit der entstehenden Menge Eisentetracarbonyljodid vom Druck

Ver- suchs- Nr.	Druck (Atm.)	Einwaage g FeJ ₂	Reaktions- dauer (Stunden)	Gef. Gewichts- zunahme nach der Reaktion	Gef. cm ³ CO aus Pyridin- zersetzung (red.) nach der Reaktion
Präparat I					
1	350	0,2633	24 ¹⁾	0,0801	63,0
2	250	0,1120	24 ¹⁾	0,0316	25,4
3	200	0,8113	48	0,2121	—
4	120	0,2391	48	0,0511	42,2
5	50	0,1313	24 ¹⁾	0,0213	17,4
6	20	0,1984	48	0,0173	14,7
7	10	0,2435	48	0,0099	8,6
8	5	0,2173	48	0,0004	—
Präparat II					
1	300	0,0686	48	—	15,2
2	200	0,2412	48	—	56,9
3	100	0,1282	44	—	24,9
4	50	0,1306	48	—	19,3
5	10	0,1110	53	—	3,9
Präparat III					
1	300	0,1544	47	—	38,2
2	200	0,2961	48	—	77,9
3	160	0,1352	52	—	33,1
4	100	0,2158	48	—	44,4
5	50	0,1487	47	—	24,2
6	10	0,3819	50	—	14,9

Für Präparat I sind im folgenden noch die hiernach ausgewerteten Ergebnisse, die zur logarithmischen Geraden führen, zusammengestellt (vgl. Tabelle 1, S. 310):

Versuchs-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Umsatz in % Fe(CO) ₄ J ₂ aus der Gewichtszunahme	84,0	78	72,3	59,1	44,9	24,1	11,2	0
Umsatz in % Fe(CO) ₄ J ₂ aus der Pyridinzerersetzung	82,7	78,4	—	61,0	45,8	25,6	12,2	0

¹⁾ Es hat sich gezeigt, daß der Grenzwert der Carbonyljodidbildung bei diesem Präparat sogar schon nach 24 Stunden praktisch erreicht war.

Diskussionsbemerkung: Es zeigt sich im allgemeinen eine Abweichung im Umsatz bei den höchsten Druckwerten. Der Umfang der Carbonyljodidbildung bleibt nämlich hinter dem nach der logarithmischen Beziehung zu erwartenden Wert zurück, und zwar wiederum am meisten bei den aktiveren Präparaten. Der quantitative Umsatz (100%) wird somit eigentlich erst bei höherem Druck erreicht, als sich nach der Gleichung (S. 309) errechnet. Jedenfalls hängt das wiederum mit der stofflichen Eigenheit des betreffenden Präparats, z. B. seinen elastischen Eigenschaften zusammen.

5. Einzelversuche mit Präparaten anderer Herkunft

Es wurde ein Versuch mit einem Präparat ausgeführt, das aus den Komponenten nach der alten Darstellungsmethode erhalten war. Es zeigt bei 200 Atm. erst 42,2% Umsatz (Versuch 1).

Ihm schließt sich ein weiterer Versuch an, der mit einem Eisenjodid, das wiederum thermisch aus Tetracarbonyljodid dargestellt wurde, aber nur durch 2stündiges Erhitzen auf 120°. Hierbei ist nur sehr geringe Sinterung eingetreten. Außerdem handelt es sich um einen Dauerversuch. Die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit infolge Auflockerung kommt durch die quantitative Ausbeute an Eisentetracarbonyljodid im Sinne der allgemeinen Ausführungen gut zum Ausdruck (Versuch 2).

Ver- suchs- Nr.	Druck (Atm.)	Reaktions- dauer (Stunden)	Einwaage g FeJ ₂	Entst. cm ³ CO aus Pyridin- zersetzg. (red.)	% Umsatz aus Pyridin- zersetzung
1	200	48	0,1239	15,14	42,2
2	100	117	0,2711	78,1	98,7

6. Druckversuche mit ätherischer Eisen(II)-jodidlösung

Die Versuche im gelösten System konnten nur mit geringen Substanzmengen durchgeführt werden. Das Eisenjodid wird in den Einsatzzylinder (e) Abb. 5 in Kohlendioxydatmosphäre rasch eingebracht und hierauf mit absolutem Äther versetzt. Die Auflösung des fein verteilten Präparats geht — wie ein Blindversuch zeigt — in kurzer Zeit vor sich, jedenfalls noch während des Evakuierens des Autoklaven. Das Kohlenoxyd wird alsbald aufgepreßt; der Druck durch ein Manometer für Feinmessung reguliert.

Die Versuchsergebnisse der Tabelle 4 zeigen deutlich die Druckgrenze für die Bildung der Kohlenoxydverbindung.

Die geringen Abweichungen von dem zu erwartenden 100%igen Umsatz bei den Versuchen 1—4 sind selbstverständlich auf Versuchsfehler zurückzuführen, die sich aus der Schwierigkeit quantitativer Druckversuche mit geringen Substanzmengen erklären.

Tabelle 4

(Einzelwerte zu Seite 311)

Feststellung der Druckgrenze für die Bildung der Kohlenoxydverbindung
bei Zimmertemperatur

Ver- suchs- Nr.	Druck (Atm.)	Reaktions- dauer (Stunden)	Einwaage g FeJ ₂	Entst. cm ³ CO aus Pyridin- zersetzg. (red.)	% Umsatz aus Pyridin- zersetzung
1	110	10	0,0434	12,4	98,7
2	7	10	0,0092	2,63	98,8
3	6,4	11	0,0269	7,45	95,7
4	6,3	10	0,0194	5,72	102,2
5	6,1	11	0,0182	—	—
6	5	10	0,0298	—	—

Zusammenfassung

Im System Eisen(II)-jodid-Kohlenoxyd, $\text{FeJ}_2 + 4 \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$, liegt ein interessanter Fall vor, bei dem sich der Reaktionsverlauf eines Gases mit einem festen Stoff experimentell verfolgen läßt. Quantitative Hochdruckversuche ergeben, in scheinbarem Widerspruch zur Phasenregel, eine Abhängigkeit im Umfang der Bildung der Carbonylverbindung $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ (m) von der CO-Konzentration (p), und zwar besteht eine logarithmische Linearbeziehung $m = k \cdot \log p - n$, wobei k und n jeweils dem Präparat eigene Konstanten sind; es handelt sich um ein Oberflächenphänomen. Der Zersetzungsdruck des Eisentetracarbonyljodids läßt sich hiernach berechnen, er liegt bei Zimmertemperatur bei etwa 6 Atm. Hernach konnte dieser Wert auch experimentell, unter Ausschaltung spezieller Oberflächeneigenschaften, durch Hochdrucksynthese dieser Verbindung in ätherischer Lösung bestätigt werden. Eine Erklärung der aufgefundenen logarithmischen Gesetzmäßigkeit ist dagegen noch nicht möglich.

Eisentetracarbonyljodid, und in gesteigertem Maße natürlich die anderen Carbonylhalogenide des Eisens, sind somit unter normalen Bedingungen metastabile Verbindungen. Es liegt nahe, eine ähnliche Schlußfolgerung auch für andere Salzverbindungen des Kohlenoxyds, wie insbesondere für die Metallcarbonyle überhaupt, soweit sie nur durch Hochdrucksynthese zu erhalten sind, zu ziehen. Beim Eisen lassen sich die Halogen-Kohlenoxydverbindungen noch fassen, während bei anderen Metallen, wie Kobalt, Nickel oder denen der Chromgruppe, dies nicht mehr der Fall ist, sondern bereits unter vergleichbaren Bedingungen die

reinen Carbonyle entstehen. Weitere Untersuchungen über die energetischen Verhältnisse bei anderen Kohlenoxyd bindenden Metallen, besonders der Platingruppe und ihren Verbindungen, befinden sich im Gange.

Bei der Chemie der Metallcarbonyle handelt es sich somit um ein Gebiet, bei dem sich häufig besonders eindrucksvoll zeigt, daß der exotherme Charakter einer Verbindung noch kein Maß für ihre Stabilität und ihr Bildungsbestreben ist. Damit unterscheiden sich die energetischen Verhältnisse solcher Carbonylhalogenide, wie wohl überhaupt vieler Metall-Kohlenoxydverbindungen, wesentlich von denen der Hydrate und Ammoniakate. Jedenfalls steht dies auch im Zusammenhang mit den schon mehrfach diskutierten Valenz- und Bindungszuständen bei den Kohlenoxydverbindungen von Metallen und Metallsalzen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für ihre Unterstützung.

München, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. September 1940.

Über Metallcarbonyle. XXXV¹⁾**Über Iridiumcarbonyl**Von W. HIEBER und H. LAGALLY²⁾

Mit einer Abbildung im Text

Die Zahl der Elemente, die reine Metallcarbonyle geben, hat sich seit der Entdeckung des Nickelcarbonyls durch L. MOND, C. LANGER und F. QUINCKE³⁾ wesentlich erweitert. Zunächst wurden dem Molybdäncarbonyl, dessen Zusammensetzung gleichfalls erst in neuerer Zeit endgültig klargestellt werden konnte⁴⁾, das Chrom- und Wolframcarbonyl zur Seite gestellt⁴⁾. In letzter Zeit haben W. und W. J. MANCHOT⁵⁾ das Rutheniumcarbonyl durch Hochdrucksynthese gewonnen und näher charakterisiert; weitere vorteilhafte Bildungsweisen desselben wurden von W. HIEBER und H. FISCHER⁶⁾ aufgefunden. Schließlich konnte das System der Metallcarbonyle durch die Entdeckung der Kohlenoxydverbindungen des Rheniums durch H. SCHULTEN⁷⁾ abgerundet und damit zugleich erstmals gezeigt werden, daß auch die Metalle der Mangan-Gruppe Kohlenoxydverbindungen geben.

In folgenden Arbeiten sollen die Untersuchungen auf die Platinmetalle weiter ausgedehnt werden; und zwar wird zunächst aus Gründen, die im folgenden dargelegt werden, das Iridium herangezogen. Von diesem Metall ist bislang nur eine Kohlenoxydverbindung bekannt, nämlich das Carbonylchlorid $\text{IrCl}_2(\text{CO})_2$, das

¹⁾ XXXIV. Mitteilung, vgl. die vorstehende Abhandlung.

²⁾ D. 91.

³⁾ L. MOND, C. LANGER u. F. QUINCKE, J. chem. Soc. [London] **57** (1890), 749. Über den Hergang der Entdeckung des Nickelcarbonyls durch C. LANGER vgl. den Nachruf auf L. MOND: C. LANGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **43** (1910), 3671.

⁴⁾ Vgl. W. HIEBER u. E. ROMBERG, Z. anorg. allg. Chem. **221** (1935), 321.

⁵⁾ W. MANCHOT u. W. J. MANCHOT, Z. anorg. allg. Chem. **226** (1936), 391.

⁶⁾ W. HIEBER u. H. FISCHER, D.R.P. 1940, Nr. 695589.

⁷⁾ W. HIEBER u. H. SCHULTEN, Z. anorg. allg. Chem. **243** (1939), 164.

W. MANCHOT und H. GALL¹⁾ aus dem wasserfreien Trichlorid im Kohlenoxydstrom bei 150° erhalten haben. Als Arbeitsprinzip für die folgenden Versuche diente wiederum das von W. HIEBER und H. SCHULTEN²⁾ in den letzten Jahren zu einer rationellen Laboratoriumsmethode ausgearbeitete Hochdruckverfahren. Gerade bei den Platinmetallen war hierbei, wie sich alsbald zeigte, peinlichst darauf zu achten, daß das Kohlenoxyd im Reaktionsraum mit eisenhaltigem Material überhaupt nicht in Berührung kommt. Es werden wiederum die mit Kupfer ausgekleideten Autoklaven verwendet; denn bei Anwesenheit von Edelmetallen entsteht sonst leicht Eisenpentacarbonyl, und zwar offensichtlich auf Kosten der Umsetzung des betreffenden Edelmetalls mit Kohlenoxyd.

Als Ausgangsmaterialien dienten, in Anlehnung an frühere Untersuchungen über die Hochdrucksynthese von Metallcarbonylen aus Halogeniden, Iridiumhalogenide. Bereits der erste Versuch mit wasserfreiem Iridiumtrichlorid war von Erfolg. Bei einem Druck von 200 Atm. Kohlenoxyd und wenigstens 140° entsteht nach einer Reaktionsdauer von 24—48 Stunden quantitativ eine Kohlenoxydverbindung, die sich als Iridiumtricarbonyl erweist. Sie kann bei 200—210° im Kohlenoxydstrom sublimiert werden und fällt hierbei in prächtigen, kanariengelben, würfelförmigen Kristallen an. Geht man zu den anderen Halogeniden über, so läßt sich gemäß den früheren Erfahrungen über den Mechanismus der Hochdrucksynthese von Kobaltcarbonyl aus Halogeniden²⁾ feststellen, daß die Umsetzung entsprechend der leichter eintretenden Halogenabspaltung in der Reihe Chlorid → Bromid → Jodid zunehmend begünstigt wird. Iridiumtribromid liefert so schon bei einer Temperatur von 110° bis 120°, das Jodid sogar bereits bei 90°—100° Iridiumtricarbonyl.

Die Bildungsleichtigkeit des Iridiumtricarbonyls ist recht bemerkenswert, zumal wenn man bedenkt, daß es sich sonst bei der Darstellung von Metallcarbonylen aus Halogeniden als notwendig erwiesen hat, ein halogenbindendes Beimetall wie Kupfer oder Silber zu verwenden. Indessen spielt im vorliegenden Fall das Autoklavennmetall diese Rolle:



Nach dem Öffnen des Autoklaven ist die Wandung des Reaktionsraumes mit schönen, oft zentimeterlangen Kristallen von $\text{CuCl} \cdot \text{CO}$,

¹⁾ W. MANCHOT u. H. GALL, Ber. dtsch. chem. Ges. **58** (1925), 232.

²⁾ W. HIEBER u. H. SCHULTEN, Z. anorg. allg. Chem. **243** (1939), 145, 156.

bzw. $\text{CuBr} \cdot \text{CO}$ oder CuJ bedeckt. Insbesondere tritt Phosgen (bzw. COBr_2) nicht auf.

Für diesen Reaktionsmechanismus ist jedenfalls die schrittweise Zersetzung des Iridiumhalogenids unter Halogenabspaltung von Bedeutung; primär entsteht dabei das flüchtige $\text{IrCl}_2(\text{CO})_2$. Das Kohlenoxyd spielt so den Schrittmacher, der die Aufnahme von weiteren Kohlenoxydmolekeln vorbereitet. Gleichzeitig hiermit wird wieder ein Halogenatom abgespalten und vom Autoklavenmaterial gebunden:



Schließlich entsteht nach Abspaltung des letzten Halogenatoms reines Iridiumcarbonyl. Tatsächlich ist, wie Vorversuche ergaben, bei den Platinmetallen mit der Existenz zahlreicher Carbonylhalogenide verschiedener Kohlenoxyd- und Halogenierungsstufen zu rechnen (vgl. unten).

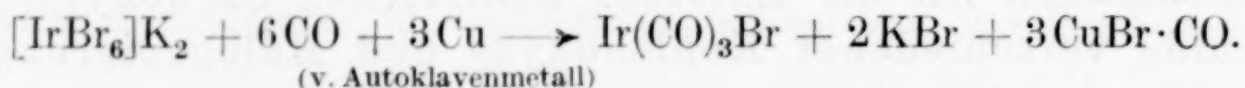
Dieser Reaktionsmechanismus erklärt vielleicht auch, daß der direkte Zusatz eines halogenbindenden Begleitmetalls zu freiem Iridiumhalogenid sich für die Carbonylbildung sogar ungünstig auswirkt, zum Unterschied von den Beobachtungen bei der Synthese von Nichtedelmetallcarbonylen aus deren Halogeniden. Infolge der leichten Reduzierbarkeit der Iridiumhalogenide wird hierbei das Metall sofort freigelegt und befindet sich alsdann in einem für die Carbonylbildung wenig günstigen Oberflächenzustand. Es hat sich nämlich gezeigt, daß metallisches Iridium in feiner Verteilung, auch Carbonyliridium¹⁾, unter den angegebenen Bedingungen überhaupt kein Carbonyl mehr gibt.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn man für die Darstellung von Iridiumcarbonyl von komplexen Halogenosalzen verschiedener Valenzstufen ausgeht. Die Reaktion ist nunmehr infolge Komplexbildung wesentlich gemildert, so daß für die Darstellung reiner Iridiumcarbonyle die Anwesenheit eines halogenbindenden Beimetalls erforderlich ist. Die Abscheidung metallischen Iridiums macht sich nämlich bei diesen stabileren Halogenosalzen trotz der halogenentziehenden Wirkung des Beimetalls nicht geltend, zum Unterschied von den Beobachtungen bei den reinen Halogeniden.

Ohne Beimetall (Cu , Ag) entstehen aus komplexen Halogenosalzen überhaupt keine reinen Iridiumcarbonyle, sondern man erhält

¹⁾ Aus Iridiumcarbonyl durch thermische Zersetzung gewonnenes fein verteiltes Metall.

Iridiumcarbonylhalogenide. Tatsächlich hat sich hierbei gezeigt, daß solche Carbonylhalogenide von allen drei Halogenen existieren. Bei Ansätzen mit Chlorosalzen war es allerdings nicht möglich, Chlorocarbonyle zu isolieren, da dieselben nur im Gemisch mit den anderen Reaktionskomponenten (z. B. NH_4Cl und — aus dem Autoklavenmaterial — $\text{CuCl}\cdot\text{CO}$) vorliegen und sich nicht durch Löslichkeit oder Flüchtigkeit trennen lassen. Es steht nur fest, daß es sich um andere Carbonylchloride als das bekannte $\text{IrCl}_2(\text{CO})_2$ handelt, und zwar speziell auch um besonders CO-reiche Verbindungen, z. B. mit 3 CO pro Atom Iridium, die sich leicht unter Abscheidung von Iridiumtricarbonyl zersetzen. Bei Bromosalzen gelang es tatsächlich, aus dem Reaktionsgemisch durch Sublimation flüchtiges Bromotricarbonyl, $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Br}$, zu gewinnen:



Diese Verbindung stellt einen neuen Typ in der Reihe der Halogenocarbonyle — mit formal einwertigem Iridium — dar, der möglicherweise dimere Struktur besitzt. Auch die entsprechende Jodverbindung scheint nach den bisherigen Versuchen zu existieren. Die Mannigfaltigkeit von Halogenocarbonylen ist hiernach jedenfalls noch viel größer, als es auf Grund des früheren Materials angenommen werden konnte¹⁾.

Da das Iridium ein Homologes vom Kobalt ist, war auf Grund der Systematik der Metallcarbonyle²⁾ anzunehmen, daß es wie dieses ein Tetracarbonyl dimerer Struktur und ein noch höher molekulares, tetrameres Tricarbonyl bildet. Bei den Hochdruckversuchen entsteht tatsächlich ein Gemenge beider Iridiumcarbonyle, und zwar erhält man aus den reinen Iridium(III)-halogeniden gewöhnlich fast nur das Tricarbonyl, aus Halogenosalzen (mit Beimetall) überwiegend Tetracarbonyl. Eine Bestimmung der Molekulargröße der Verbindungen war infolge ihrer höchstens nur sehr geringen Löslichkeit in indifferenten Mitteln nicht möglich. Indessen spricht das allgemeine Verhalten dafür, daß es sich tatsächlich beim Tetracarbonyl um eine dimere, beim Tricarbonyl um eine höher molekulare Verbindung handelt. So ist das Tetracarbonyl durch größere Flüchtigkeit

¹⁾ Vgl. hierzu die verschiedenen Typen der Eisen-Carbonyljodide, vorangehende Arbeit (Über Metallcarbonyle XXXIII); ferner konnten besonders vom Osmium Carbonylhalogenide verschiedenster Typen festgestellt werden. (Nach noch unveröffentlichten Untersuchungen von Dipl.-Ing. H. STALLMANN.)

²⁾ W. HIEBER u. Mitarbeiter, Ber. dtsh. chem. Ges. **65** (1932), 1090.

und etwas größere Löslichkeit in organischen Mitteln ausgezeichnet, so daß es gelang, auf Grund dieser Eigenschaften die beiden Verbindungen voneinander zu trennen. Wie auch sonst bei den Metallcarbonylen tritt mit zunehmender polymerer Struktur Farbvertiefung ein, das Tetracarbonyl ist dementsprechend blaß grüngelb, das Tricarbonyl satt kanariengelb.

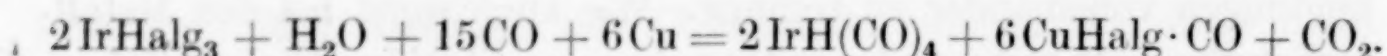
Eine hervorstechende Eigenschaft des Iridiumtricarbonyls ist ferner seine außerordentlich große Beständigkeit. Selbst durch verdünnte Alkalien und sogar konzentrierte Säuren wird es nicht zersetzt, sogar Halogene wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. Pyridin substituiert Kohlenoxyd erst bei stundenlanger Einwirkung in der Siedehitze (extrahieren!), während sich das Tetracarbonyl darin schon in der Wärme mit brauner Farbe löst. Der typische Carbonylcharakter beider Verbindungen verrät sich auch durch ihr hydrophobes Verhalten, trotz ihrer hohen Dichte „schwimmen“ die Substanzen, da sie nicht benetzt werden, auf Wasser.

Die leichte Umwandlung des Tetracarbonyls in Tricarbonyl entspricht der großen Stabilität des letzteren. So wird der Übergang von Tetra- in Tricarbonyl oft schon durch die erwähnten Agentien oder organische Mittel hervorgerufen. Ganz allgemein kommen überhaupt bei den Edelmetallen die Kohlenoxydverbindungen höher molekularer Struktur viel mehr in den Vordergrund. Vom Ruthenium und Osmium wird zum Unterschied vom Eisen nach den bisherigen Versuchen flüchtiges Pentacarbonyl kaum erhalten, sondern es bildet sich sofort die Enneaverbindung mit 2 Metallatomen im Molekül, $\text{Me}_2(\text{CO})_9$ ($\text{Me} = \text{Ru}, \text{Os}$). Erfolgt beim Kobalt die Umwandlung des Tetracarbonyls in Tricarbonyl bereits oberhalb 53° , so liegt beim Iridium oft schon von vornherein das Tricarbonyl vor.

Die Analogie zum Kobalt wird aber besonders eindrucksvoll, wenn man die Frage der Existenz einer Carbonylwasserstoffverbindung untersucht. Bekanntlich ist diese beim Kobalt so stark bevorzugt, und durch so große Bildungsleichtigkeit ausgezeichnet, daß sie bei der Hochdrucksynthese aus Kobaltverbindungen bei Anwesenheit von Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Substanzen, besonders Wasser, stets entsteht¹⁾. Auch beim Iridium war es bald aufgefallen, daß sich beim Hochdruckversuch eine besonders leicht flüchtige iridiumhaltige Verbindung abblasen läßt, wenn das

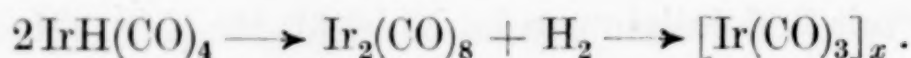
¹⁾ W. HIEBER u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. 240 (1939), 261.

Ausgangsmaterial, insbesondere reines Iridiumhalogenid, nicht sorgfältig entwässert war:



Auch bei gleichzeitiger Einwirkung von Wasserstoff und Kohlenoxyd auf völlig trockenes Iridiumhalogenid wird die leichtflüchtige Verbindung beobachtet. Die Flüchtigkeit derselben übertrifft ganz erheblich, wie ohne weiteres verständlich, die der polymeren Carbonyle. Ja, es ist sogar festzustellen, daß die Verbindung ausgeprägtes Vermögen besitzt, im Gaszustand zu beharren. Bei thermischer Zersetzung erhält man einen schönen Metallspiegel, der sich als Iridium identifizieren läßt. Dagegen war es noch nicht möglich, die freie Wasserstoffverbindung durch Ausfrieren oder dgl. merklich anzureichern und als solche sicherzustellen. Es wurde daher, um die Annahme der Existenz dieser Verbindung weiter zu stützen, die dem $\text{Co}(\text{CO})_4\text{HgCl}$ analoge Verbindung darzustellen versucht, indem man das abströmende Gas durch wäßrige Sublimatlösung leitet. Tatsächlich entsteht hierbei in geringem Umfang ein fast farbloser Niederschlag, der die Bestandteile Iridium, Kohlenoxyd und Kalomel enthält.

Die Existenz eines Hydrids, $\text{IrH}(\text{CO})_4$, kann somit vorläufig als recht wahrscheinlich gelten. Die gegenüber den Verhältnissen beim Kobalt entschieden größere Schwierigkeit, es zu isolieren, ist jedenfalls im Einklang mit den dargelegten Beobachtungen auf die besonders leichte Zersetzlichkeit unter Bildung der polymeren wasserstofffreien Carbonyle zurückzuführen:



Es ist an sich schon wahrscheinlich, daß diese Zersetzung bei der Edelmetallverbindung noch ungleich leichter erfolgt als beim Kobaltcarbonylwasserstoff.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkung

Sämtliche Hochdruckversuche wurden nach der schon früher¹⁾ beschriebenen Methodik durchgeführt. Zur Verwendung kamen mit einer Silberkupferlegierung ausgekleidete Stahlautoklaven, die in allen Einzelteilen so konstruiert sind, daß das Kohlenoxyd niemals

¹⁾ W. HIEBER u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939), 261, sowie Z. anorg. allg. Chem. **243** (1939), 145, 156.

mit Eisen in Berührung kommen kann. Es ist nicht unbedingt notwendig, während des Versuchs den Autoklaven zu rotieren.

Das Kondensieren des Kohlenoxyds sowie das Beschicken des Autoklaven geschieht wie früher beschrieben. Insbesondere wurden zur Einfüllung des Reaktionsgutes zylindrische Glaseinsätze verwendet. Die Einfüllung der Substanzen in dünnwandige Ampullen ist nur erforderlich, soweit es sich um hygroskopische Verbindungen, wie z. B. das wasserfreie Iridiumtrichlorid, handelt.

1. Hochdrucksynthese von Iridiumtricarbonyl aus reinen, wasserfreien Iridium(III)-halogeniden

Iridiumtrichlorid (Präparat W. C. Heraeus), das im Chlorstrom bei etwa 300° entwässert wurde, wird einem Betriebsdruck von 350 Atm. Kohlenoxyd (entsprechend 200 Atm. Kohlenoxyddruck bei Zimmertemperatur) und bei mindestens 140° 1—2 Tage im Autoklaven ausgesetzt. Bei Verwendung von Iridiumtribromid genügt bereits eine Temperatur von 110° — 120° , beim Jodid sogar eine solche von 90° — 100° .

In allen Fällen besteht das Reaktionsprodukt, das sich nach wie vor im Einsatzgefäß befindet, zum größten Teil aus Iridiumtricarbonyl, jedoch enthält dasselbe stets auch wenig Tetracarbonyl und Halogen. Zur Reinigung sublimiert man bei 210° im Kohlenoxydstrom. Hierbei erhält man das Tricarbonyl in

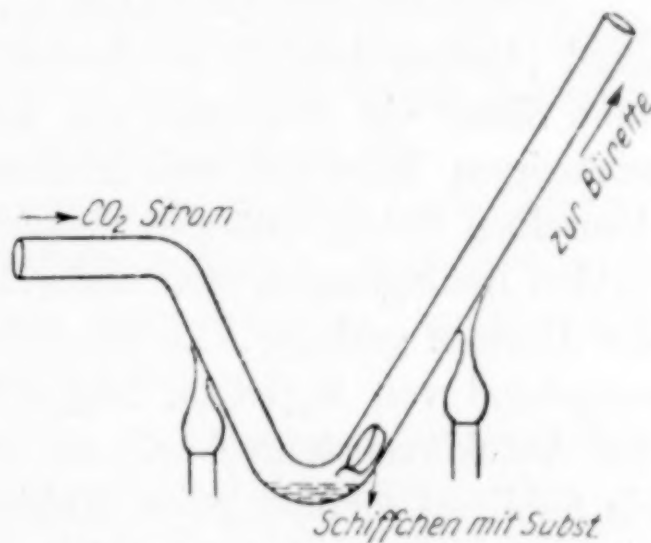


Abb. 1. Thermische Zersetzung
von Iridiumcarbonyl

prächtigen kanariengelben, würfelförmigen Kristallen. Die Analyse ist genügend genau, obwohl die Substanz immer noch geringe Spuren Halogen, maximal etwa $0,5\%$, enthält. Durch wiederholtes Umsublimieren erhält man die Substanz völlig rein.

Zur Analyse zersetzt man die Substanz durch Erhitzen im Kohlendioxidstrom. Man verwendet hierzu ein zuvor tariertes V-förmig gebogenes Quarzrohr (Abb. 1), dessen Gewichtskonstanz durch sorgfältiges Ausglühen gewährleistet ist.

Die abgewogene Substanz selbst befindet sich in einem kleinen Porzellanschiffchen, das sorgfältig in das Quarzrohr eingebracht wird. Die thermische Zersetzung leitet man durch vorsichtiges Erwärmen der Verbindung ein; da hierbei die Substanz sublimiert, ist es außerdem notwendig, auch die Schenkel-

teile vor und hinter derselben zu erhitzen. Das Kohlenoxyd wird in einem vorgeschalteten Azotometer aufgefangen, die Iridiummenge hernach durch Auswägung festgestellt.

Die Analyse durch thermische Zersetzung gelingt nach dem beschriebenen Verfahren speziell bei den Kohlenoxydverbindungen der Edelmetalle, da hierbei besonders zum Unterschied der kohlenoxydhaltigen Eisenverbindungen u. a. Carbid- und Oxydbildung ausbleibt¹⁾.

a)	0,0622 g	Subst.:	0,0433 g Ir;	14,95 cm ³ CO red.
b)	0,0563 g	„	0,0390 g „	13,84 cm ³ „ red.
	Ir(CO) ₃ .	Ber.	69,69% Ir	30,31% CO
		Gef. a)	69,62% „	30,04% „
		„ b)	69,30% „	30,73% „

2. Hochdrucksynthese von Iridiumcarbonylen aus Halogenosalzen des Iridiums

a) Reine Iridiumcarbonyle aus Hexachlorosalzen des dreiwertigen Iridiums bei Anwesenheit eines halogenbindenden Beimetalls

Iridiumsalmiak, $(\text{NH}_4)_2(\text{IrCl}_6)$, gibt bei 200° und 200 Atm. Kohlenoxyd (Anfangsdruck!) bei Anwesenheit eines Beimetalls wie Kupfer oder Silber ein Gemenge von Kupfer- bzw. Silberhalogenid, überschüssigem Beimetall und Iridiumcarbonylen. Man kann auch mit demselben Erfolg schärfere Versuchsbedingungen anwenden; unter zu milden Bedingungen, etwa unterhalb 170° und 170 Atm. wird jedoch der Umsatz geringer. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt man auch ausgehend von $\text{K}_2(\text{IrCl}_6)$, $\text{Na}_2(\text{IrCl}_6)$, oder von $(\text{NH}_4)_3(\text{IrCl}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ²⁾. Am Autoklavenstempel wie am Rand des Einsatzglases findet man ein Sublimat schöner gelber Kristalle von Iridiumtricarbyl. Extrahiert man nun das Reaktionsprodukt mit Tetrachlorkohlenstoff, Benzol oder Chloroform, so erhält man ein Gemisch von Iridiumtri- und Tetracarbyl, z. B.:

0,0856 g	Subst.:	0,0561 g Ir;	23,45 cm ³ CO red.
		Entspr. 65,54 % Ir;	34,32 % CO.
		Hiernach verhalten sich Ir : CO = 1 : 3,61.	

b) Bildung von Carbonylhalogeniden aus Hexahalogenoirideaten ohne Beimetall

Iridiumsalmiak liefert bei 130° und einem Druck von 200 Atm. Kohlenoxyd — also ohne Beimetall — ein sehr beständiges, schmutziggrünes Produkt, das beim trockenen Erhitzen unter Verpuffen einen schönen Metallspiegel abscheidet.

¹⁾ Vgl. z. B. W. HIEBER u. Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930), 986.

²⁾ Darstellung aus Iridiumsalmiak durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff. GMELIN, Handb. d. anorg. Chem., 8. Aufl., System-Nr. 67, S. 116.

Das Reaktionsprodukt ist jedoch nicht rein, sondern enthält Ammoniumchlorid und Kupfer(I)-chlorid. Es gelang daher nicht, die Zusammensetzung durch Analyse festzustellen. Die Substanz ist jedoch nach ihrem ganzen Verhalten verschieden von dem sehr hygroskopischen farblosen $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$.

Führt man denselben Druckversuch bei 180° — 220° durch, so entstehen gleichfalls blaßgrüne Reaktionsprodukte, deren Analyse gleichfalls infolge Verunreinigung mit Kupferchlorür noch nicht möglich war. Sie unterscheiden sich jedoch von der bei 130° gebildeten Substanz durch ihre große Tendenz, bei Anwesenheit von Säuren oder Alkalien unter Bildung von Iridiumtricarbonyl zu disproportionieren. Vermutlich liegen schon kohlenoxydreichere Produkte vor.

Iridiumtricarbonyl-Monobromid, $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Br}$.

Man erhitzt $\text{K}_2(\text{IrBr}_6)^1$ etwa 24 Stunden unter einem Druck von etwa 200 Atm. Kohlenoxyd auf 125° . Hierbei entsteht eine schokoladebraune Substanz, die man durch Sublimieren bei 140° im Kohlenoxydstrom reinigt. Es läßt sich allerdings nicht vermeiden, daß hierbei bereits wesentlich thermische Zersetzung unter Kohlenoxydabgabe eintritt, wie es überhaupt sehr wichtig ist, bei der Darstellung der Substanz die angegebene Temperatur einzuhalten. Unterhalb 125° findet nämlich noch gar kein Umsatz statt, bei etwas höherer Temperatur — bereits oberhalb 135° — tritt schon völlige Zersetzung in metallisches Iridium, Brom und Kaliumbromid ein.

Das in schönen braunen Schuppen sublimierte Carbonylbromid ist in den üblichen organischen Mitteln unlöslich; beim Kochen mit Wasser oder Pyridin zersetzt es sich unter lebhafter Gasentwicklung und gleichzeitiger Gelbfärbung der Lösung.

Zur Brombestimmung erhitzt man die Substanz im Wasserstoffstrom und leitet das Gas durch zwei mit Natronlauge beschickte Waschflaschen. Nach dem Ansäuern mit Salpetersäure wird das Brom mit Silbernitrat gefällt; der Bromwert fällt jedoch zu tief aus. Kohlenoxyd und Iridium werden wie oben beschrieben bestimmt:

0,0252 g Subst.: 0,0137 g Ir; 4,67 cm³ CO red.

0,0479 g „ 0,0231 g AgBr.

$\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Br}$. Ber. 54,09% Ir; 22,38% Brom; 23,5% CO

Gef. 54,36% „ 20,50% „ 23,2% „

Das Verhalten von $\text{K}_2(\text{IrJ}_6)$ gegenüber Kohlenoxyd bei 120° scheint nach bisherigen Versuchen dem der entsprechenden Bromverbindung analog. Beim Umsublimieren im Kohlenoxydstrom bei 150° erhält man eine schöne, fast schwarze Substanz, jedoch infolge gleichzeitig eintretender Zersetzung nur in geringen Spuren. Das

¹⁾ Darstellung aus $\text{Na}_2(\text{IrCl}_6)$; vgl. GMELIN, Handb. d. anorg. Chem., System-Nr. 67, 8. Aufl., S. 106.

vermutliche $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{J}$ besitzt jedenfalls nur einen geringen Existenzbereich.

3. Iridium-tri- und -tetra-carbonyl, Trennung und Eigenschaften

Alle komplexen Halogenosalze des drei- und vierwertigen Iridiums ergeben bei Zusatz eines halogenbindenden Beimetalls unter Kohlenoxyddruck bei den angegebenen Bedingungen zunächst ein Gemisch von Iridiumtri- und -tetracarbonyl. Die Reindarstellung der beiden Kohlenoxydverbindungen gelingt durch Extraktion mit organischen Mitteln und nachfolgender fraktionierter Kristallisation. Hierzu eignet sich z. B. Tetrachlorkohlenstoff, in dem das Iridiumtricarbonyl fast unlöslich ist, während das Iridiumtetracarbonyl schon eine bessere Löslichkeit zeigt, d. h. in 100 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff lösen sich wenigstens etwa 10 mg. Nimmt man daher zur Extraktion etwa 300 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff und filtriert vom Tricarbonyl ab, so erhält man beim Eindunsten fast analysenreines Tetracarbonyl. Infolge einer geringen Verunreinigung ist das Präparat rotstichig.

0,0381 g Subst.: 0,0243 g Ir; $10,98\text{ cm}^3$ CO red.

$\text{Ir}(\text{CO})_4$. Ber. 63,29% Ir; 36,71% CO

Gef. 63,78% „ 36,02% „

Vorteilhafter ist zur Trennung der beiden Carbonyle die Extraktion mit Äther, in dem sich nur das Tetracarbonyl löst. Man kann auf diesem Wege unmittelbar das aus dem Autoklaven stammende Produkt extrahieren, wobei darauf zu achten ist, daß die Temperatur 50° nicht übersteigt. Man erhält auf diese Weise ein analysenreines Präparat von gelbgrüner Farbe.

0,0194 g Subst.: 0,0123 g Ir; $5,71\text{ cm}^3$ CO red.

$\text{Ir}(\text{CO})_4$. Ber. 63,29% Ir; 36,71% CO

Gef. 63,40% „ 36,83% „

Schließlich ist es möglich, die beiden Carbonyle durch fraktionierte Sublimation zu trennen. Bei 160° sublimiert nämlich im Kohlenoxydstrom langsam das reine gelbgrüne Tetracarbonyl, das sich jedoch hierbei thermisch sehr leicht unter Kohlenoxydabspaltung in Tricarbonyl zersetzt. Es ist daher notwendig, etwas rascher bei höherer Temperatur zu sublimieren, wobei sich bei 200° reines Tricarbonyl unmittelbar vor der erhitzten Zone abscheidet (Präparat gef. $\text{Ir} : \text{CO} = 1 : 3,02$), während sich das Tetracarbonyl weiter vorn im

Rohr ansammelt (Analyse vgl. unten). Zwischen diesen beiden Sublimaten findet sich ein Gemisch von Tri- und Tetracarbonyl (Präparat gef. Ir : CO = 1 : 3,68).

0,0365 g Subst.: 0,0232 g Ir; 10,66 cm³ CO red.

Ir(CO)₄. Ber. 63,29% Ir; 36,71% CO

Gef. 63,56% .. 36,51% ..

Hiernach ist das Iridiumtetracarbonyl durch seine blaß grüngelbe Farbe, seine größere Löslichkeit in indifferenten Mitteln und leichtere Flüchtigkeit vom Tricarbonyl unterschieden. Das Tricarbonyl ist im allgemeinen überhaupt in organischen Mitteln unlöslich. Nur mit Dioxan kann durch langdauerndes Extrahieren eine Umkristallisation erreicht werden. Selbst Pyridin wirkt auch beim Aufkochen auf Tricarbonyl nicht ein, während sich das Tetracarbonyl schon in der Wärme mit Braunfärbung löst. Hierbei bilden sich pyridinhaltige Derivate desselben, die im einzelnen noch zu untersuchen sind. Die auffallendste Eigenschaft des kanariengelben Iridiumtricarbonyls ist seine große Beständigkeit und chemische Indifferenz. Wasser, verdünnte Alkalien, verdünnte und sogar konzentrierte Säuren (selbst konzentrierte Salpetersäure!) zersetzen das Tricarbonyl nicht; nur in Königswasser tritt langsame Auflösung unter Gasentwicklung ein. Konzentrierte Alkalien zersetzen unter Metallabscheidung.

Sogar Halogene sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung auf Iridiumtricarbonyl. Erst bei etwa 200° tritt im Chlorstrom Reaktion unter Rotfärbung ein, ohne daß hierbei das Produkt sublimiert. Die kristalline Substanz liefert beim trockenen Erhitzen einen Iridiumspiegel. Die Analyse wird wie oben beschrieben durchgeführt; das Halogen wird im Wasserstoffstrom als Chlorwasserstoff verflüchtigt.

0,0557 g Subst.: 0,0319 g Ir; 4,82 cm³ CO red.

0,0498 g .. 0,06302 g AgCl

Ir₃(CO)₄Cl₉. Ber. 57,32% Ir; 31,58% Cl; 11,09% CO

Gef. 57,28% .. 31,30% .. 10,8 % ..

Es erscheint unwahrscheinlich, daß es sich hierbei um eine Kohlenoxydverbindung von Iridium(III)-halogenid handelt, vielmehr dürfte es sich um einen mehrkernigen Komplex mit Kohlenoxyd und Chlorbrücken zwischen den Iridiumatomen handeln, in dem das Metall z. B. vierwertig und in entsprechend niedriger Valenzstufe vorliegt. Kohlenoxydverbindungen von dreiwertigem Iridium sind wohl ebensowenig existenzfähig, wie solche von anderen dreiwertigen Metallen (z. B. Eisen usw.); bekanntlich liegt die Fähigkeit zur Anlagerung von Kohlenoxyd allgemein nur bei Metallverbindungen niedrigerer Valenzstufen vor.

4. Hochdrucksynthese einer flüchtigen Iridiumcarbonylverbindung (Iridiumcarbonylwasserstoff?) aus wasserhaltigem Iridium(III)-chlorid

Verwendet man bei den Versuchen mit reinen Iridiumhalogeniden, bei 200 Atm. und 220° wasserhaltiges Ausgangsmaterial, z. B. feuchtes Iridium(III)-chlorid, so erhält man gleichfalls im wesentlichen Tri-carbonyl, das sich auch in reiner Form nach dem Umsublimieren gewinnen läßt. Daneben ist aber bereits in merklichen Mengen die Bildung von Iridiumtetracarbonyl festzustellen. Schließlich zeigt sich beim Abblasen des Kohlenoxyds das Auftreten einer flüchtigen Iridiumverbindung. Leitet man nämlich das Gas durch ein schwer schmelzbares Glasrohr, so scheidet sich beim Erhitzen ein schöner Metallspiegel ab, der sich als Iridium identifizieren läßt. Die flüchtige Iridiumverbindung zeigt typisch das Vermögen, im gasförmigen Zustand zu beharren. Denn selbst nach dem Durchleiten des Gases durch eine Waschflüssigkeit kann hinterher durch thermische Zersetzung immer noch die Bildung eines Iridiumspiegels beobachtet werden. Die Flüchtigkeit von reinem Iridiumtri- und tetracarbonyl ist dagegen nur außerordentlich gering; dieselben können nach dem Hochdruckversuch überhaupt nicht mehr „abgeblasen“ werden.

Um diese Vermutung, daß es sich hierbei um Iridiumcarbonylwasserstoff handelt, zu stützen, wurde das abströmende Gas durch eine wäßrige Lösung von Sublimat geleitet. Es entsteht in langsam zunehmender Menge ein farbloser Niederschlag, in dem sich nach dem Absaugen die Bestandteile Iridium, Kalomel und Kohlenoxyd nachweisen lassen. Beim Glühen der Substanz unter Luftausschluß sublimiert Kalomel, während metallisches Iridium hinterbleibt. Erhitzt man trocken an der Luft, so erfolgt diese Zersetzung unter Verpuffung.

Zusammenfassung

Durch Hochdrucksynthese lassen sich aus Iridiumhalogeniden wie aus komplexen Halogenosalzen dieses Metalls Iridiumcarbonyle gewinnen, die sich als Iridiumtri- und tetracarbonyl identifizieren lassen. Der Mechanismus dieser Synthese unterscheidet sich in interessanter Weise von den entsprechenden Reaktionen, die z. B. zur Bildung von Kobaltcarbonyl aus Kobalthalogeniden führen. Er kann mit der intermediären Entstehung von Carbonylhalogeniden verschiedener Kohlenoxyd- und Halogenierungsstufen erklärt werden, eine Annahme, die durch den vor-

läufigen Nachweis solcher Carbonylhalogenide gestützt wird. Dieser Reaktionsmechanismus macht es auch verständlich, daß die Verwendung eines halogenbindenden Beimetalls nur bedingte Wirkung besitzt.

Die Iridiumcarbonyle werden im einzelnen charakterisiert und in ihren Eigenschaften mit den analogen Kobaltverbindungen verglichen. Kennzeichnend ist vor allem die bevorzugte Entstehung des sehr stabilen Tricarbonyls. Schließlich konnte sogar die Existenz eines Carbonylwasserstoffes, $\text{IrH}(\text{CO})_4$, auf Grund der Hochdrucksynthese wahrscheinlich gemacht werden.

Das System der Metallcarbonyle wird durch den Nachweis der Iridiumcarbonyle, die sich den entsprechenden Kobaltverbindungen an die Seite stellen lassen, wesentlich erweitert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für ihre Unterstützung, ebenso der Firma W.C. Heraeus, Platinschmelze, Hanau a. M., die uns auch freundlicherweise Ausgangsmaterial zur Verfügung stellte.

München, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. September 1940.

Über das Verhalten von aktivem Chrom(III)-bromid zu Äther

Von FR. HEIN und H. KRAFT

E. BIRK und H. DRAWE¹⁾ hatten durch Abspaltung von Ammoniak aus Hexamminchrombromid eine bemerkenswerte Modifikation des Chrom(III)-bromides erhalten, die sie β -Chrombromid nannten. Diese Modifikation unterschied sich von dem bekannten, fast schwarzen Chrom(III)-bromid nicht nur durch ihre gelbbraune Farbe, sondern auch dadurch, daß sie sich sehr rasch unter Wärmeentwicklung im Wasser löste.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, zu untersuchen, ob diese reaktionsfähige Modifikation sich ebenso passiv wie das gewöhnliche Chrom(III)-bromid zu Äther verhält oder ob auch in dieser Beziehung Unterschiede bestehen²⁾.

Bei der Durchführung dieser Arbeit standen uns nur die knappen Angaben der Veröffentlichungen von E. BIRK und H. DRAWE zur Verfügung. Dies und der Umstand, daß wir im Hinblick auf das Endziel bei der Herstellung des aktiven CrBr_3 nicht an der Isolierung all der Zwischenprodukte interessiert waren, die beim Abbau des Ausgangsmaterials, $[(\text{NH}_3)_6\text{Cr}]\text{Br}_3$, auftreten können, hatten einen anderen Verlauf der CrBr_3 -Darstellung zur Folge, als er von DRAWE in seiner unveröffentlichten Diplomarbeit beschrieben wurde³⁾. Unsere Beobachtungen erscheinen angesichts der abweichenden Versuchsbedingungen indessen bemerkenswert und so charakteristisch, daß eine ausführliche Wiedergabe angebracht ist.

¹⁾ H. DRAWE, Diplomarbeit, Hannover 1930; E. BIRK, Z. angew. Chem. 41 (1928), 32.

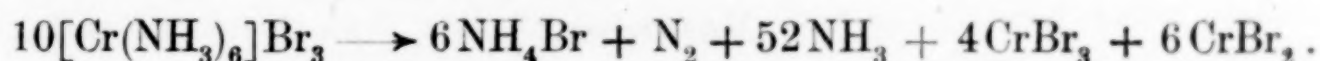
²⁾ Vgl. FR. HEIN u. H. FARL, Ber. dtsch. chem. Ges. 63 (1930), 1418.

³⁾ Herr Professor W. BILTZ war so freundlich, uns nach Erhalt unseres Manuskriptes Einblick in die genannte Diplomarbeit zu gewähren, so daß wir nachträglich die andersartige Durchführung des Abbaus feststellen konnten.

Infolge der im allgemeinen rascheren Temperatursteigerung trat bei unseren Versuchen schon bald in beträchtlichem Maße eine Sublimation von Ammoniumbromid ein, dessen Menge sich im Verlauf des Prozesses immer mehr steigerte. Das Ende des Abbaus wurde zudem nicht nur durch das Absinken des Drucks erkannt, sondern war gleichzeitig mit dem Auftreten eines neuen, rotbraunen Sublimates verbunden.

Augenscheinlich trat eine partielle Reduktion des 3wertigen Chroms zur 2wertigen Stufe ein, wobei auch gleichzeitig elementarer Stickstoff auftreten mußte. Im Prinzip entspricht diese Beobachtung vollkommen dem Bild, das W. BILTZ für das thermische Abbauverhalten des Hexamminkobaltibromides gegeben hat¹⁾. Beim Kobalt ist man wegen der Unbeständigkeit der einfachen Co-III-Salze aber darauf gefaßt, daß nach Auflockerung des Komplexgefüges eine derartige Reaktion eintritt, während beim Chrom dieses Verhalten angesichts der sonstigen Stabilität der Cr-III-Stufe nicht ohne weiteres zu erwarten war und ja auch bei dem vorsichtigen schrittweisen Abbau von E. BIRK und H. DRAWE nicht beobachtet wurde.

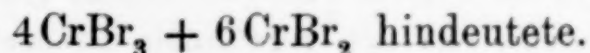
Folgende Formulierung scheint am ehesten den von uns beobachteten Verhältnissen gerecht zu werden:



Aus der Gleichung geht das Auftreten von Chrom(II)-bromid hervor. In der Tat zeigte der Abbaurückstand ein Verhalten, das dem eines Gemisches von Chrom(II)- und -(III)-bromid vollkommen entsprach, ganz abgesehen davon, daß durch die Analyse ein Verhältnis

$$\text{Cr}:\text{Br} = 1:2,4$$

festgestellt wurde, was auf ein Gemisch von der Zusammensetzung



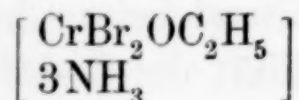
Die dunkelolivfarbenen Rückstände wurden mit absolutem Äther zusammengebracht. Nach einiger Zeit nahm dieser eine intensiv rotbraune Färbung an, wie sie von den ätherischen Chrom(II)-bromidextrakten schon geläufig war²⁾. Wurde die farbige Flüssigkeit abgehebert und durch neuen Äther ersetzt, so blieb dieser nunmehr in den meisten Fällen farblos, auch nach mehrtägigem Stehen. Es schien also die Aktivität des Chrombromidgemisches erschöpft zu

¹⁾ W. BILTZ, Z. anorg. Chem. **83** (1913), 177.

²⁾ Fr. HEIN u. Mitarbeiter, Einwirkung von Chrom(II)-halogeniden auf Äthyläther, Ber. dtsh. chem. Ges. **63** (1930), 1418.

sein. Übersichtsweise ergab sich, daß lediglich das im Bodensatz vorhandene Chrom(II)-bromid verbraucht war, während das darin befindliche Chrom(III)-bromid sich dem Äther gegenüber indifferent verhielt. Dieses reagierte nun den Angaben von E. BIRK und H. DRAWE entsprechend sehr lebhaft mit Wasser unter starker Erwärmung und Aufzischen, ein Verhalten, das wir auch gegenüber absolutem Methyl- und Äthylalkohol beobachten konnten. Daraus kann man schließen, daß nach Entfernung des Chrom(II)-bromides die aktive Modifikation des Chrom(III)-bromides hinterbleibt, daß aber diese bemerkenswerterweise ebensowenig wie das gewöhnliche Bromid mit Äther in Reaktion tritt.

Aus den dunkelrotbraunen ätherischen Lösungen wurden durch Einleiten von trockenem Ammoniak das schon von FARL¹⁾ beschriebene Komplexsalz



erhalten. Die Untersuchung desselben bestätigte, daß bei der Umsetzung des Abbauproduktes mit Äther der wirksame Anteil nur aus Chrom(II)-bromid bestand.

Versuche

a) Darstellung des Hexamminchrombromides. Die Darstellung des Hexamminchrombromides erfolgte auf dem Umwege über das Chlorid und Nitrat²⁾. Das Chlorid wurde in bekannter Weise durch Umsetzung von wasserfreiem Chrom(III)-chlorid mit flüssigem Ammoniak bei etwa -50° bereitet. Die wäßrigen Auszüge des Reaktionsproduktes wurden mit konzentrierter Salpetersäure gefällt und das schwer lösliche Nitrat nach kurzem Waschen mit verdünnter Salpetersäure wie üblich isoliert. Nach Lösen des Nitrates in der eben zureichenden Menge destillierten Wassers wurde durch starke Bromwasserstoffsäure das Hexamminchrombromid ausgeschieden. Zur Entfernung noch beigemengten Nitrates wurde das mit verdünnter Bromwasserstoffsäure ausgewaschene Salz in möglichst wenig Wasser gelöst und abermals mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure gefällt. Reinheitsprüfung durch potentiometrische Brombestimmung mit n/10-Silbernitratlösung ergab, daß dieses Produkt meist schon den erforderlichen Reinheitsgrad besaß. Es wurde nach dem Filtrieren zunächst auch mit verdünnter Bromwasserstoffsäure, dann mit etwas Alkohol ausgewaschen und schließlich im Vakuum über festen Ätzkali zur Konstanz getrocknet.

b) Abbau des Hexamminchrombromides. Der Abbau des Salzes wurde in einem Tensieudiometer, wie es von F. HEIN und RETTER zu Dampf-

¹⁾ H. FARL, Inauguraldissertation, Leipzig 1929.

²⁾ S. M. JÖRGENSEN, J. prakt. Chem. N. F. 30 (1884), S. 1 und folgende.

druckmessungen benutzt wurde, vorgenommen¹⁾. Nur wurde hier auf das Ölmanometer verzichtet.

Zu jedem Abbau wurden etwa 2 g Hexamminsalz genau eingewogen. Zuerst wurde bei Temperaturen bis 155° gearbeitet, wobei als Heizbad eine Chlorcalciumhydratschmelze diente. Bei dieser Temperatur zeigte sich das Salz noch sehr stabil, es erfolgte keine merkliche Abgabe von Ammoniak. Hierauf wurde das Chlorcalciumbad durch ein bei 218° schmelzendes Salpetergemisch ersetzt und die Badtemperatur zunächst bis gegen 300° getrieben und später auf 360° erhöht, wobei eine gleichmäßige, ruhige Ammoniakabgabe erfolgte und gleichzeitig Ammoniumbromidsublimat entstand. War die Vorwärmung im Chlorcalciumbad unterblieben, so erfolgte die Ammoniakspaltung weit stürmischer, unter lebhafter Zerstäubung des Salzes.

Wenn bei 360° keine Gasabgabe mehr erfolgte, wurde die Badtemperatur für kurze Zeit noch etwas weiter bis etwa 415° gesteigert. Das Ende der Zersetzung wurde nicht nur am Absinken des Gasdruckes, sondern, wie schon erwähnt, auch an einem neu auftretenden, rotbraunen Sublimat erkannt. Der gesamte Abbau dauerte 2—3 Tage. Alle 2—3 Stunden, bei schnell erfolgender Ammoniakabgabe auch alle Stunden, wurde die Apparatur auf Hochvakuum ausgepumpt, wobei das Reaktionsgefäß natürlich abgeschlossen blieb. Aus den abgelesenen Drucken wurde nach Umrechnung auf Normalbedingungen auf die abgegebene Gasmenge geschlossen. [Der Gesamtraum des Apparates war, ebenso wie die Teilräume, vorher volumetrisch und manometrisch ausgemessen worden²⁾].

Da gemäß der Formulierung S. 335 bei der Zersetzung des Hexamminsalzes außer Ammoniak auch noch Stickstoff und Ammoniumbromid unter partieller Reduktion des 3wertigen Chroms zur Chrom(II)-stufe auftrat, war es notwendig, die Menge des Sublimates gleichfalls zu fassen. Dieses geschah nach Aufhebung des Vakuums mit Stickstoff, indem zuerst einmal das am Boden des Reaktionsgefäßes befindliche Gemisch von Chrom(II)- und -(III)-bromid mechanisch unter wiederholtem Ausspülen mit absolutem Äther entfernt wurde. Hierbei blieb das weiße Sublimat unverändert an der Glaswand haften. Dieses wurde dann mit Wasser aufgenommen. Aus der wäßrigen Lösung wurde das Ammoniak nach der KJELDAHL-Methode abdestilliert und durch Titration bestimmt. Die hierbei gefundene Ammoniakmenge ließ Schlüsse auf den Stickstoff zu, der bei der tensieudiometrischen Ammoniakbestimmung mitgemessen worden war. Nach der Reaktionsgleichung entsteht ja auf 6 Moleküle Ammoniumbromid 1 Molekül Stickstoff. Dieses Volumen Stickstoff, dem 2 Volumina Ammoniak äquivalent sind, muß bei der Berechnung des gasförmig abgegebenen Ammoniaks berücksichtigt werden. (Vgl. die Tabellen S. 338 und 339.)

c) Verhalten des Abbaurückstandes zu Äthyläther. Die ätherische Suspension des Abbaurückstandes nahm nach ein- bis dreitägigem Stehen eine schön rotbraune Färbung an. Die farbige Lösung wurde im Stickstoffstrom filtriert und mit trockenem Ammoniakgas behandelt, wobei unter Entfärbung des Äthers ein anfänglich graugrüner Niederschlag entstand, dessen Farbe bei weiterem Hindurchleiten von Ammoniak rasch über Graublau,

¹⁾ F. HEIN u. W. RETTER, Z. physik. Chem., Abt. A, 156 (1931), S. 82—83.

²⁾ Das Volumen des Tensieudiometers betrug 977,6 cm³.

Einwaage 1		Einwaage 2	
2,2741 g $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$		2,1629 g $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$	
Ablesungen am Tensieudiometer			
mm	t in °	mm	t in °
110,5	23,0	148,0	22,5
140,0	24,0	91,0	22,5
60,0	24,0	63,0	25,0
20,0	25,0	25,5	22,5
49,5	25,0	31,0	23,0
50,5	25,0	30,5	23,0
28,5	25,5	13,0	23,0
10,0	25,0	22,5	24,0
17,5	25,5	18,5	24,5
11,0	25,5	33,0	26,0
12,0	27,0	24,5	28,0
12,5	22,5	36,0	25,5
10,5	25,5	21,0	25,0
10,0	25,5	1,5	25,5
11,0	27,0		
2,0	23,0		
1,0	22,5		

Ergebnisse: 1. 0,5056 g NH_3 : 85,8 % der theoretischen Menge¹⁾

2. 0,5087 g NH_3 : 90,7 % „ „

Verbrauch von n/10-Schwefelsäure zur Bestimmung des im Sublimat gebundenen Ammoniaks:

1. 40,10 cm³ entspr. 0,0683 g NH_3 ~ 11,6 % der theoret. Menge

2. 22,50 cm³ „ 0,0376 g NH_3 ~ 6,8 % „ „

Einwaage 3 2,2238 g $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$		Einwaage 4 2,1097 g $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$	
Ablesungen am Tensieudiometer			
mm	t in °	mm	t in °
30,5	22,5	40,5	20,5
128,5	25,0	99,5	23,0
86,0	25,0	143,0	22,0
47,5	25,0	18,0	24,0
22,0	25,0	13,5	23,0
15,0	25,0	37,5	24,5
18,0	25,0	40,5	24,5
24,0	24,0	22,5	24,5
18,5	24,5	26,0	24,0
21,0	25,0	27,5	22,0
21,5	24,0	15,5	22,0
17,0	23,5	33,5	26,0
13,0	21,0	11,5	25,0
45,0	21,5	2,0	25,0
21,0	21,5		
8,5	25,0		
1,5	25,0		

¹⁾ Bei der Berechnung wurde das Gesamtvolumen auf NH_3 bezogen. Zum Ausgleich des mitentwickelten N_2 wurde bei der Bilanz von dem entsprechend der Relation $\text{N}_2 \sim 2 \text{NH}_3$ ermitteltem Quantum nur die Hälfte eingesetzt. Vgl. auch die Anmerkung der nächsten Seite. Benutzt wurde 1 Liter $\text{NH}_3 \sim 0,7714$ g und $\alpha_{\text{NH}_3} = 0,003802$.

Ergebnisse: 3. 0,4892 g NH_3 : 84,8 % der theoretischen Menge
 4. 0,4844 g NH_3 : 88,5 % „ „ „

Verbrauch von n/10-Schwefelsäure zur Bestimmung des im Sublimat gebundenen Ammoniaks:

3. 40,60 cm³ entspr. 0,0691 g NH_3 ~ 12,0 % der theoret. Menge
 4. 26,65 cm³ „ 0,0454 g NH_3 ~ 8,3 % „ „ „

Dem entwickelten Stickstoff entspr. NH_3	% der theoretischen Menge
1. 0,0212 g ¹⁾	3,6
2. 0,0125 g ¹⁾	2,2
3. 0,0230 g ¹⁾	4,0
4. 0,0151 g ¹⁾	2,8

Hiervon wurden die halben Werte, entsprechend der Relation: $2 \text{NH}_3 \longrightarrow 1 \text{N}_2$ benutzt, um die gesamte abgegebene Ammoniakmenge zu berechnen.

	Theoretische NH_3 -Menge	Insgesamt abgegebene NH_3 -Menge	% der Theorie
1.	0,5896 g	$0,5056 + 0,0683 + 0,0106 = 0,5845$ g	99,2
2.	0,5611 g	$0,5087 + 0,0376 + 0,0063 = 0,5526$ g	98,5
3.	0,5768 g	$0,4892 + 0,0691 + 0,0115 = 0,5698$ g	98,6
4.	0,5472 g	$0,4844 + 0,0454 + 0,0076 = 0,5374$ g	98,2

	Errechnete	Gefundene					Mittel
	Werte in %						
Als Gas gemessen ...	88,3	85,8	90,7	84,8	88,5	87,5	
Im Sublimat bestimmt	10,0	11,6	6,8	12,0	8,3	9,7	
Die Hälfte des auf- tretenden Stickstoffs in Ammoniak umgerech.	1,7	1,8	1,1	2,0	1,4	1,6	
	100,0	99,2	98,6	98,8	98,2	98,7	

Graulila in Lila übergang. Dieser Niederschlag wurde abfiltriert, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und gewichtskonstant gemacht.

Der Rückstand reagierte mit erneutem Äther, wie gesagt, selten noch einmal.

Die bei verschiedenen Ansätzen erhaltenen Salze unterscheiden sich voneinander nur durch die Menge des gebundenen Äthers.

0,0963 g Substanz lieferten 0,1174 g AgBr. — 0,1094 g Substanz lieferten 0,1354 g AgBr und 0,0267 g Cr_2O_3 . — 0,1416 g und 0,1280 g Substanz verbrauchten 14,25 und 12,30 cm³ n/10- H_2SO_4 .

Für $[\text{CrBr}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \cdot 3 \text{NH}_3]$	Ber.: Cr 16,9	Br 51,9	NH_3 16,6 %
	Gef.: „ 16,7	„ 51,9	„ 17,1 %
		52,7	16,4 %

0,1786 g Substanz lieferten 0,2102 g AgBr und 0,0402 g Cr_2O_3 .

Für $[\text{CrBr}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \cdot 3 \text{NH}_3] \cdot \frac{1}{4} \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	Ber.: Cr 15,9	Br 49,0 %
	Gef.: „ 15,4	„ 50,1 %

¹⁾ Berechnet gemäß $6 \text{NH}_4\text{Br} \sim \text{N}_2 \sim 2 \text{NH}_3$ aus dem titrierten NH_3 des NH_4Br -Sublimates.

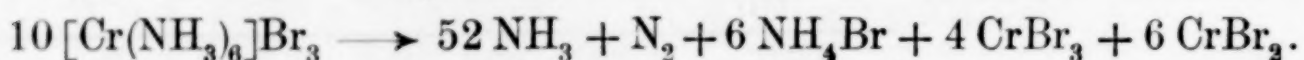
0,1906 g Substanz lieferten 0,1894 g AgBr und 0,0385 g Cr_2O_3 .
 Für $[\text{CrBr}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \cdot 3 \text{NH}_3] \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ Ber.: Cr 13,6 Br 41,8 %
 Gef.: „ 13,8 „ 42,3 %

d) Analytische Untersuchung des Abbaurückstandes. Der Rückstand wurde aus dem Reaktionsgefäß wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften schnell in ein verschließbares Wägegglas von bekanntem Gewicht geschüttet und gewogen. In Wasser löste sich das Produkt nicht quantitativ; darum wurde es mit halogenfreiem Ätzkali stark alkalisch gemacht, mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd versetzt und einen Tag lang auf dem Wasserbad erhitzt. Hierbei ging alles, abgesehen von einem geringen Rest, der vernachlässigt werden konnte, in Lösung. Von diesem Rest wurde abfiltriert. Hierauf wurde die Lösung durch verdünnte Salpetersäure neutralisiert und mit schwefliger Säure im Überschuß versetzt, um das Chromat zu reduzieren. Um nicht mit allzu großen Mengen zu arbeiten (Einwaage fast 1 g), wurde die Lösung auf 1 Liter aufgefüllt. Zur Analyse kamen 100 cm³. Die Bestimmung von Chrom und Brom erfolgte nach den üblichen Methoden.

0,9802 g Substanz lieferten 1,8048 g AgBr und 0,3100 g Cr_2O_3 .
 Für $6 \text{CrBr}_2 + 4 \text{CrBr}_3$, Atomverhältnis Cr:Br = 1:2,4.
 Ber.: Cr 21,3 Br 78,7 %
 Gef.: „ 20,9 „ 75,7 %
 Gef. Atomverhältnis Cr:Br = 1:2,36.

Zusammenfassung

Der thermische Abbau des Hexamminchrom(III)-bromides führt unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen nicht quantitativ zum Chrom(III)-bromid. Unter teilweiser Reduktion verläuft die Zersetzung etwa nach folgendem Bruttoschema:



Aus dem Abbaurückstand ($4 \text{CrBr}_3 + 6 \text{CrBr}_2$) läßt sich das Chromobromid mit Äther extrahieren, wobei dieser entsprechend den früheren Beobachtungen unter Bildung von $\text{CrBr}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ gespalten wird. Das Dibromchromäthylat wurde als Ammoniakkomplex $[\text{CrBr}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \cdot 3 \text{NH}_3]$ identifiziert.

Der Extraktionsrückstand zeigte die Eigenschaften, die von E. BIRK und H. DRAWE dem aktiven Chrombromid zugeschrieben wurden: Energische Reaktion mit Wasser.

Gleich aktiv erwies sich die Substanz gegenüber Methyl- und Äthylalkohol.

Gegenüber Äther war aber auch dieses Chrombromid indifferent.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. März 1940.